

Umsetzungen mit
Hexaphenylcarbodiphosphoran

von
Wolfgang Kloeters
aus Garmisch-Partenkirchen

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548225_0060

Umsetzungen mit Hexaphenylcarbodiphosphoran

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Wolfgang Kloeters

aus Garmisch-Partenkirchen

Als Dissertation genehmigt von den Natur-
wissenschaftlichen Fachbereichen der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Priv.-Doz. Dr. E. Vilsmaier

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser
Arbeit und die ständige Unterstützung durch
wertvolle Anregungen und Ratschläge

Die vorliegende Arbeit entstand in der
Zeit von Oktober 1974 bis Januar 1977
im Institut für organische Chemie II
der Universität Erlangen-Nürnberg

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
A) Einleitung	1
B) Bekannte Chemie des Hexaphenylcarbodiphosphorans	1
1. Darstellung, Struktur und Reaktivität des Hexaphenylcarbodiphosphorans	1
1.1 Darstellung aus dem Bisphosphoniumsalz mit Basen	1
1.2 Darstellung und Dechlorierung von [Chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl] -triphenylphosphoniumchlorid	3
1.3 Struktur des Hexaphenylcarbodiphosphorans	4
1.4 Reaktivität des Hexaphenylcarbodiphosphorans	5
2.1 Umsetzung mit Carbonylverbindungen	6
2.1 Gewinnung von Triphenyl-2,2-bis (trifluoromethyl)vinylidenphosphoran	6
2.2 Struktur des Oxaphosphetan	7
2.3 Reaktivität des Triphenyl-2,2-bis (trifluoromethyl)vinylidenphosphoran	8
2.4 Umsetzung mit CO ₂ , CS ₂ oder COS	9
3. Reaktionen mit Metallkomplexen	10
3.1 Als σ-Donormolekül	
3.1.1 mit W(CO) ₅ (THF)	10
3.1.2 mit Bis(triphenylphosphin)platin	11
3.2 Wittigreaktionen mit Metallcarbonylen	12

4.	Nucleophilie des Hexaphenylcarbodi- phosphorans	13
4.1	Umsetzung mit Carbodiimiden	13
4.2	mit Arylisocyanaten	14
5.	Mesomere Phosphonium-Kationsalze	15
5.1	Mesomere Phosphonium-Monokationsalze	16
5.2	Mesomere Phosphonium-Dikationsalze	16
C)	Eigene Arbeiten	
1.1	Darstellung des Hexaphenylcarbodi- phosphorans mit der Natriumamidmethode	18
1.2	mit Natriumhexamethyldisilylamid	18
2.1	Umsetzung mit Methyljodid	19
2.1.1	Allgemeines Reaktionsschema	19
2.1.2	Hexaphenylcarbodiphosphoran und Methyl- jodid	20
2.2	Hoffmannabbau von Phosphoniumsalzen	23
2.2.1	Mechanismus des Hoffmannabbaues	23
2.2.2	Versuch mit Hexaphenylcarbodiphosphoran	25
3.	Darstellung von Acetylenphosphoniumsalzen	26
3.1	Reaktion von Phosphinalkylenen mit Säurechloriden	26
3.2	Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Säurechloriden	26
3.2.1	Acetylenphosphoniumsalze	28
3.2.2	Ältere Darstellungsmethoden für Acetylen- phosphoniumsalze	28
3.2.3	Reaktivität der Acetylenphosphoniumsalze	30
3.2.4	Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren der Acety- lenphosphoniumsalze	31
3.2.5	Darstellung von Acylyliden aus Acetylen- phosphoniumsalzen	33

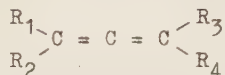
	<u>Seite</u>
4.	Umsetzung mit Säureanhydriden 34
4.1	Reaktionsweise kumulierter Ylide mit Säureanhydriden 34
4.2	Reaktionsmechanismus von Hexaphenyl-carbodiphosphoran mit Säureanhydriden 36
4.2.1	Darstellung von Triphenylphosphonium-triphenylphosphonio(2-carboxylato-benzoyl)methylid 36
4.2.2	Gewinnung von 2-Methoxycarbonylphenyl-äthynyl-triphenylphosphoniumjodid 40
4.3	Eigenschaften der zyklischen 1.3.Diketo-ylide 41
4.4	Oxidationsreaktionen 43
4.4.1	Chemie der Oxidationen 43
4.4.2	Ozonolyse des Indan-1,3-dion-2-yliden-triphenylphosphoran 44
4.4.3	Mechanismus der Ozonolyse 47
4.4.4	Oxidation mit Chromtrioxid 48
4.4.5	Mechanismus der Metalloxidoxidation 48
4.4.6	Redoxdisproportionierung 51
5.	Darstellung von Benzooxaphosphorin 52
5.1.1	Methylidbis(triphenylphosphonium)-2-formylphenolat 52
5.2.1	Reaktion von Benzooxaphosphorin mit Methyljodid 56
5.2.2	Reaktion von Benzooxaphosphorin mit Chlorwasserstoff 57
6.	Umsetzung mit Aldehyden 58
6.1	mit p-Nitrobenzaldehyd 58
6.2	mit o-Phthaldialdehyd 60
7.	Umsetzung mit Ketenen 64
7.1	Darstellung von Butatrienen 64
7.2	Reaktionsweise mit Methylphenylketen 68
D	Experimenteller Teil 72
E	Zusammenfassung 90

A) Einleitung

Im Jahre 1961 veröffentlichten F. Ramirez et al ¹⁾ die Synthese von Hexaphenylcarbodiphosphoran (1)

$(C_6H_5)_3P = C = P(C_6H_5)_3$, einer Verbindung, die formal in Beziehung steht zu den Carbodiimiden $R_1-\bar{N}=C=\bar{N}-R_2$

und den Allenen



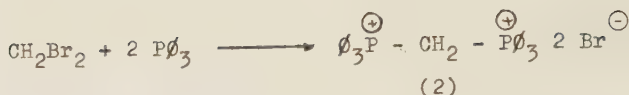
Mit der in jüngster Zeit gefundenen Darstellung von Hexamethylcarbodiphosphoran $(CH_3)_3P = C = P(CH_3)_3$ ²⁾ und dem symmetrischen Dimethyltetraphenylcarbodiphosphoran $CH_3\phi_2P = C = P\phi_2CH_3$ ³⁾ dürfte ein Anstoß gegeben worden sein, derartige Bisylide und ihr chemisches Verhalten weitergehend zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionsweise dieses Bisylides mit einigen elektrophilen Reagenzien eingehend zu studieren.

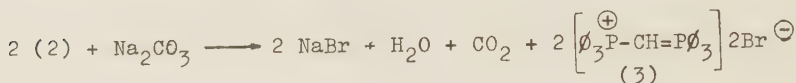
B) Bekannte Chemie des Hexaphenylcarbodiphosphorans

1) Darstellung, Struktur und Reaktivität des Hexaphenylcarbodiphosphorans

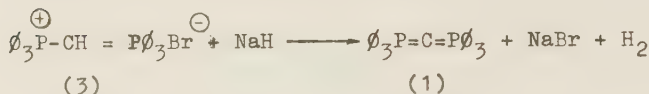
1.1) Das Ausgangssalz zur Darstellung des Bisylides (1), Methylenbis(triphenylphosphoniumbromid) (2), gewinnt man bei der Reaktion von 2 Mol Triphenylphosphin mit einem Mol Methylenbromid ⁴⁾.



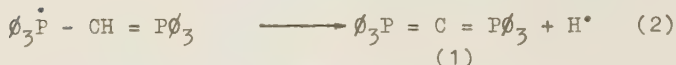
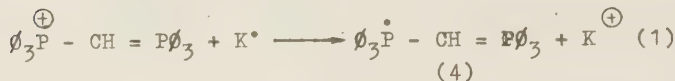
Das Diphosphoniumsalz (2) lässt sich mit wäßriger Soda-
lösung in das Monosalz, Triphenylphosphonium-methylen-
triphenylphosphoran-bromid (3), unter Bromwasserstoff-
abspaltung überführen.



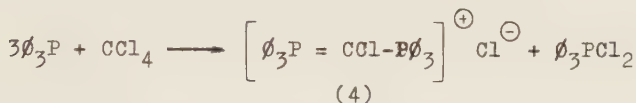
Aus dem Monophosphoran (3) bildet sich das Hexaphenyl-
carbodiphosphoran (1) unter Einwirkung einer starken
Base wie Lithiumbutyl oder Natriumhydrid.



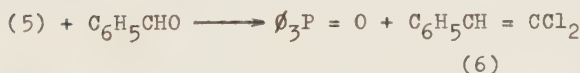
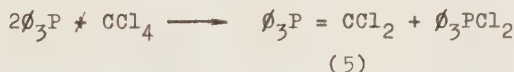
Bei der Verwendung von Kalium darf man die Bildung eines
Phosphoranyl-Radikals (4) annehmen 5)6)



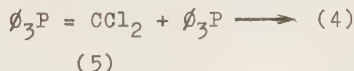
1.2) R. Appel et al^{7a) 7b)} entdeckten kürzlich eine weitere Methode, die das Hexaphenylcarbodiphosphoran zugänglich macht. Bei der Untersuchung des Zweikomponentensystems Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff gewannen sie nach folgender Reaktionsgleichung [Chlor(triphenylphosphoranylidene)methyl] -triphenylphosphoniumchlorid (4)



Dabei wird als kurzlebige Zwischenstufe das Ylid (5) gebildet, das mit Aldehyden und Ketonen in einer Wittigreaktion abgefangen werden kann und mit Benzaldehyd Dichlorstyrol ergibt (6)



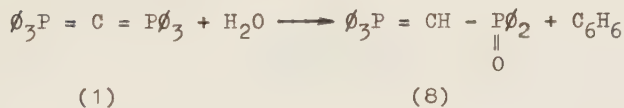
In Abwesenheit von Carbonylverbindungen reagiert das Ylid (5) mit weiterem ϕ_3P zu dem Salz (4)



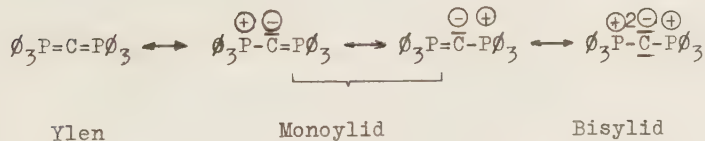
Die analoge Verbindung zu (4) stellte F. Ramirez⁸⁾ schon 1962 mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan dar und war bei der Frage der Zwischenverbindungen zu denselben Ergebnissen gekommen.

Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) zeigt die seltene Eigenschaft der Tribolumineszenz ¹³⁾. Das Tribolumineszenzspektrum wurde erhalten, indem man Proben des Ylides in Stickstoff- oder Argonatmosphäre mit einem Glasstab rieb, wobei keine Veränderung der Kristalle oder der Eigenschaften des Ylides festgestellt werden konnte.

1.4) In feuchter Luft ist Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) unbeständig und geht unter Abspaltung von Benzol in ein farbloses Phosphinoxid (8) über ¹⁾.



Das Ylid (1) kann mit Hilfe dreier mesomerer Strukturen beschrieben werden, der Ylen-, Monoylid- und Bisylidform.



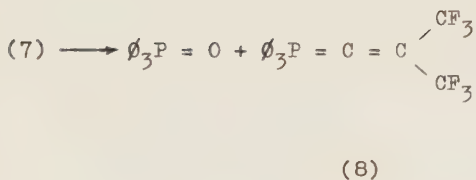
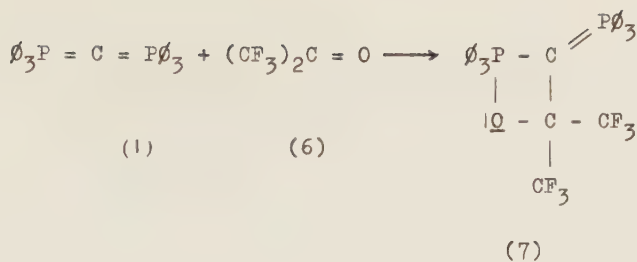
Durch Titration des Ylides in einer wäßrigen Lösung mit 0,1n HCl wurde nachgewiesen, daß die Verbindung als zweisäurige Base reagiert ¹⁴⁾.



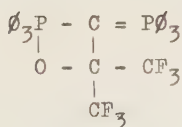
Die Reaktionsweise des Phosphorans sollte deshalb gekennzeichnet sein durch die Eigenschaften eines Carbanions und die Fähigkeit des Phosphors, fünf kovalente Bindungen auszubilden und vor allem starke Phosphor-Sauerstoff-Bindungen zu knüpfen.

2) Umsetzungen mit Carbonylverbindungen

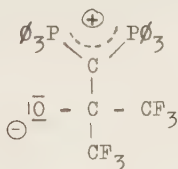
2.1) C.N. Matthews et al ¹⁵⁾ untersuchten die Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Hexafluoroaceton (6) als Carbonylkomponente. Sie fanden eine Wittig'sche Olefinierung. Der einleitende Schritt dabei ist der nucleophile Angriff des ylidischen Kohlenstoffatoms des Phosphorans auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Ketons. Die Reaktion läuft weiter ab unter Bildung eines viergliedrigen Ringes (7), der schließlich in der Wärme in Phosphinoxid und das entsprechende neu entstehende kumulierte Monophosphoran, Triphenyl-2,2-bis(trifluoromethyl-)vinylidenphosphoran (8) zerfällt. Erstmals konnte bei dieser Reaktion ein stabiles zyklisches Ylid-Keton-Addukt, 4,4-Bis(trifluoromethyl)-2,-2,2-triphenyl-3-(triphenylphosphoran-yliden)-1,2-oxaphosphetan (7) isoliert werden ¹⁶⁾.



2.2) Die zyklische Struktur von (7) gegenüber einer offenen betainischen Form wurde durch das ^{31}P -NMR-Spektrum bewiesen.



(7a)

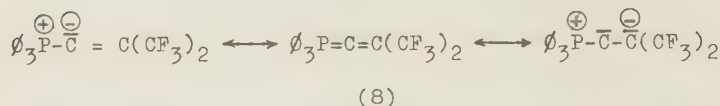


(7b)

Die Phosphorsignale erscheinen als zwei Dubletts von gleicher Intensität und gleicher Kopplungskonstante bei - 7,3 ppm für den exozyklischen ylidischen Phosphor und bei + 54 ppm für das fünfbändige zyklische Phosphoratom benachbart zum Sauerstoff ¹⁶⁾ ¹⁷⁾. Das entspricht zwei nicht äquivalenten Phosphoratomen in der chemischen Umgebung, wie sie für Struktur 7a) zutrifft. Struktur 7b) ließe für die Phosphoratome ein Singulett um - 20 ppm erwarten, was ihrer chemischen Äquivalenz entspräche.

Röntgenographische Untersuchungen von (7) bestätigten ¹⁸⁾ den viergliedrigen heterocyclischen Ring mit einer P-O-Bindung von 2,01 Å°. Die Bindungen von den Phosphoratomen zu dem heterocyclischen Ringkohlenstoffatom sind ungefähr gleich lang und betragen 1,76 bzw. 1,75 Å°. Die unerwartete Stabilität dieses Vierringadduktes kann der Stärke der C-O-Bindung zugeschrieben werden, die verursacht wird durch den induktiven Effekt der benachbarten Trifluoromethylgruppen und die hohe Elektronendichte des phosphorgebundenen Kohlenstoffatoms.

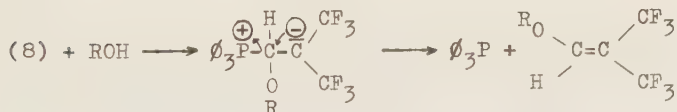
2.3 Die mesomeren Grenzformen der Verbindung (8) haben Ylid- wie auch Carbenoidcharakter.



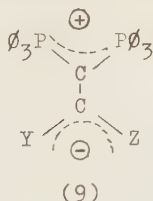
Daher gewinnt man aus (8) durch eine weitere Wittig'sche Olefinierungsreaktion Cumulene wie z.B.



Als Carbenoid reagiert (8) mit Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen und Aminen zu Olefinen



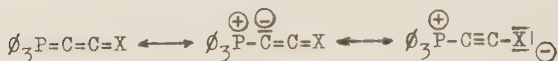
2.4 Weitere präparative Möglichkeiten ergeben sich bei der Umsetzung des Hexaphenylcarbodiphosphorans (1) mit CO_2 , CS_2 oder COS . Bei all diesen Reaktionen bilden sich zunächst die mesomeren Phosphoniuminnersalze (9)



- 1) $\text{Y} = \text{Z} = \text{O}$
- 2) $\text{Y} = \text{O}, \text{Z} = \text{S}$
- 3) $\text{Y} = \text{Z} = \text{S}$

Bei 140 - 145°C spalten sie in einer Wittigreaktion Triphenylphosphinoxid ab und ergeben die entsprechenden Ketenyliden-triphenylphosphorane (10) 19) 20).

Diese Verbindung kann man formal zu den Ketenen, Yliden und betainischen Alkinen rechnen, was ihre Reaktionsweise auch bestätigt 21) 22).



(10)

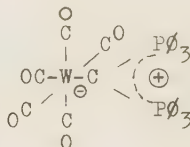
X = O, S

3) Reaktionen mit Metallkomplexen

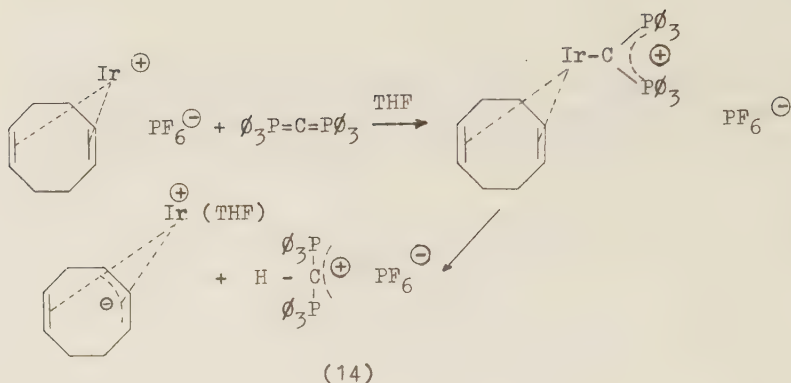
Hexaphenylcarbodiphosphoran kann auf zweierlei Art mit Metallkomplexen zusammentreten:

3.1 durch Überlappung der π - Bindungen des Phosphorans mit einer Akzeptor-Metallbahnfunktion und durch Rückbindung, die aus einem Abfluß von Elektronendichte aus besetzten Metall- $d\pi$ - $p\pi$ -Hybridorbitalen in antibindende Orbitale an dem Kohlenstoffatom resultiert.

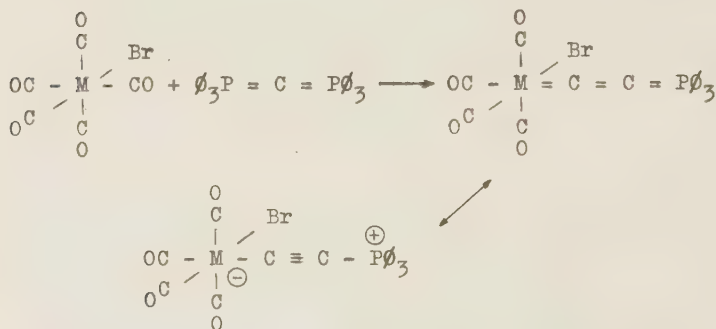
3.1.1 Aus der Umsetzung von $W(CO)_5(THF)$ mit dem Ylid wurde der entsprechende Wolframkomplex (11) isoliert 23). Das Phosphoran ist hier ein gutes σ -Donormolekül



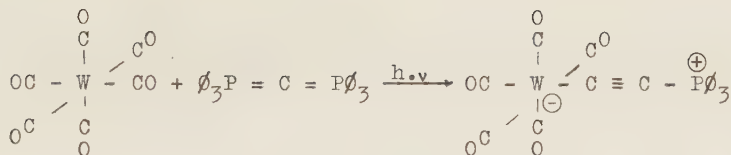
(11)



3.2 Mit Metallcarbonylen kann das Bisylid (1) intermolekular in einer Wittigreaktion unter Triphenylphosphin-oxidabspaltung Metallkomplexe mit einem Acetylenrest als Liganden bilden. Es seien hier die Umsetzungen mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ ²⁵⁾ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ²⁶⁾ erwähnt

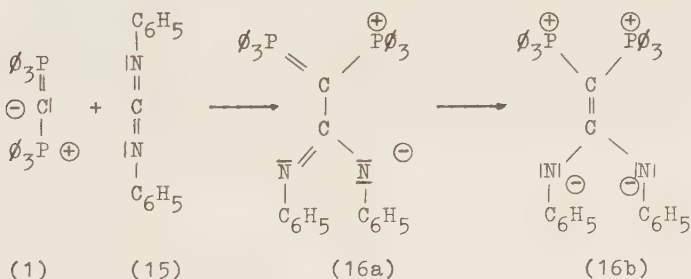


Wolframhexacarbonyl geht diese Wittigreaktion erst in Gegenwart von UV-Licht ein. Die Reaktionsausbeute an dem entstehenden Metallcarbonyl-Acetylen-Komplex beträgt nur 5 - 10 % ²³⁾.



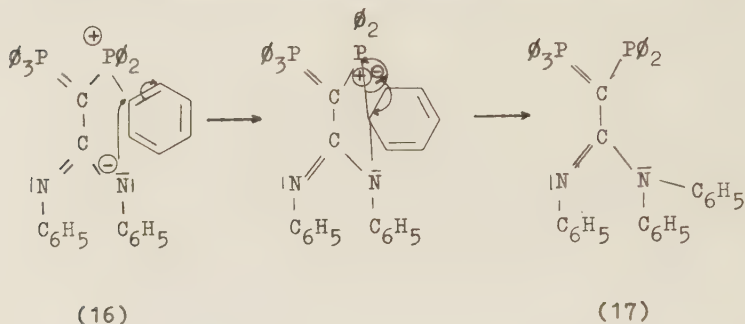
4) Nucleophilie des Hexaphenylcarbodiphosphorans

4.1 Auf Grund der nucleophilen Eigenschaften seines zentralen Kohlenstoffatoms geht Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) mit Carbodiimiden (15), deren zentrales Kohlenstoffatom durch die zwei benachbarten elektro-negativeren Stickstoffatome elektrophil geworden ist, Additionsreaktionen ein ¹⁴⁾.

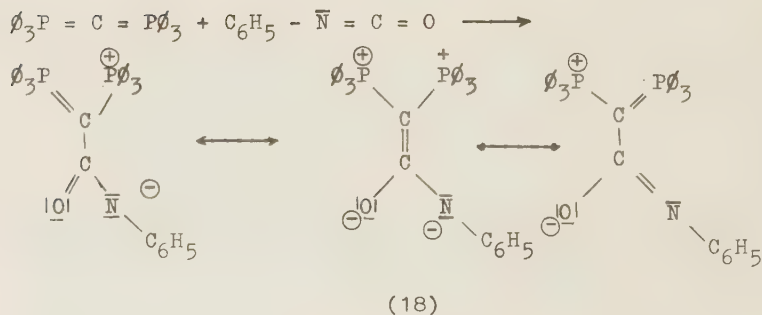


Die Substanz (16) hat eine monomere Struktur und ist als dipolares Ion zu formulieren, in der im selben Molekül ein Phosphorankation und ein Amidinanion vorhanden sind (16a). Eine andere mesomere Struktur ist diejenige eines tetrapolaren Ions (16b), von der die Nomenklatur Äthylen -1,1-bis(triphenylphosphonium)-2,2-bis(phenylamid) abgeleitet wird.

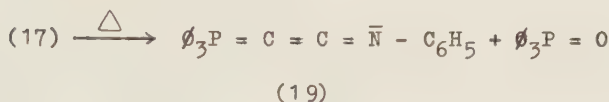
Bei 184°C lagert sich (16) in (17) um. Die Reaktion läuft über einen zyklischen Übergangszustand ab und kann als nucleophile Substitution am Aromaten beschrieben werden.



4.2 Vom selben Typ ist die Addition von Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) an Arylisocyanate. Das Reaktionsprodukt kann ebenfalls als Resonanzhybrid zwischen dipolaren und tetrapolaren Strukturen (18) beschrieben werden.

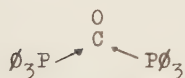


Durch Thermolyse gehen diese Phosphoniumbetaine in heterocumulierte Ylide (19) über ²⁷⁾.



5) Mesomere Phosphonium-Dikationen

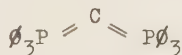
Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) kann auch als Bis-Phosphin-Kohlenstoffkomplex aufgefaßt werden ²⁸⁾.



I



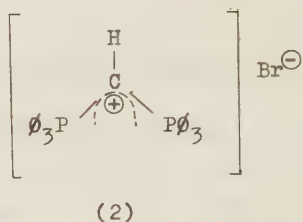
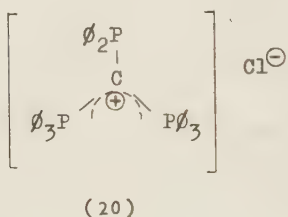
II



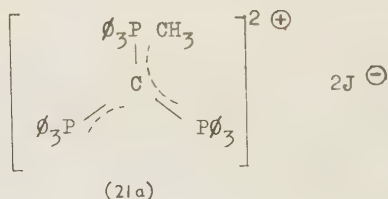
III

Die erste der Resonanzstrukturen (I) des Carbodiphosphorans stellt einen koordinativ ungesättigten Kohlenstoffkomplex mit einem formal nullwertigen Zentralatom dar. Der Komplex wird durch die zwei Phosphingruppen stabilisiert. Davon leiten sich die schon besprochenen σ -Komplexe der Metallcarbonyle ab. Die zweite Resonanzstruktur entspricht der der Wittigreagenzien und die dritte Struktur ist ein Molekül mit heterocumulierten Eigenschaften.

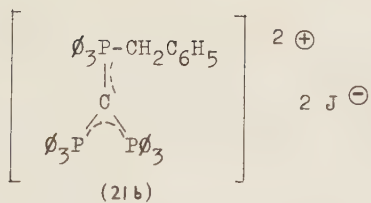
5.1 Bei der Umsetzung von (1) mit Chlordiphenylphosphin wird eine freie Stelle im "Kohlenstoffdiphosphinkomplex" koordinativ abgesättigt. Es bilden sich die Monokationsalze (20) die strukturell in Beziehung zu setzen sind zu Triphenylphosphonium-methylentriphenylphosphoran-bromid (2) ²⁹. Das ³¹P-NMR-Spektrum von (20) zeigt nur zwei verschiedene Phosphoratome, ein Duplett für die zwei äquivalenten P-Atome und ein Triplet für das eine trivalente Phosphoratom.



5.2 Aus dem mesomeren Monokationsalz (20) kann mit Methyljodid das Dikationsalz (21a) dargestellt werden.



In diesen Salzen werden zwei positive Ladungen über drei Phosphoratome delokalisiert. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei breite Peaks bei - 25,1 und - 22,0 ppm. Zum Vergleich wurde das Benzylhomologe (21b) dargestellt.

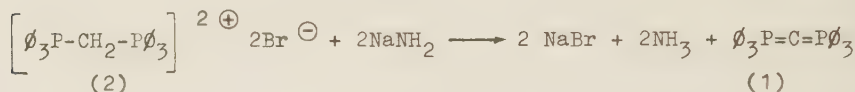


Hier erscheinen die Peaks bei -27,0 und - 28,5 ppm, wie es für eine mesomere Verbindung mit zwei beinahe gleichartigen Phosphorresten zu erwarten ist.

C) Eigene Arbeiten

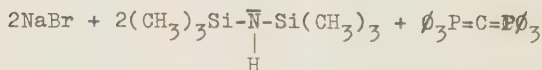
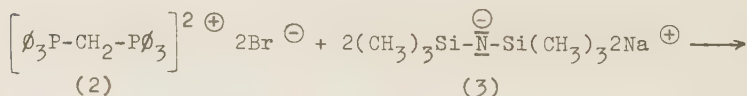
1. Darstellung des Hexaphenylcarbodiphosphorans

1.1 Der Anwendung des Hexaphenylcarbodiphosphorans stand bisher die etwas umständliche Synthese entgegen ¹⁾⁴⁾⁷⁾⁸⁾. Naheliegender ist es daher, die Natriumamidmethode ^{30) 31)} zur Herstellung auch dieses Ylides zu benutzen. Man setzt dazu zwei Mol Natriumamid mit einem Mol Methylenbis-(triphenylphosphoniumbromid) (2) in flüssigem Ammoniak um.



Nach der Aufarbeitung der Produkte kristallisiert das Ylid (1) aus einer kalten benzolischen Lösung als gelber Feststoff aus.

1.2 Ebenfalls als brauchbar erweist sich das von U. Wannagat et al ³²⁾ beschriebene Natriumhexamethyldisilylamid (3), das im Molverhältnis 2 : 1 mit dem Bisphosphoniumsalz (2) in benzolischer Lösung umgesetzt wird.



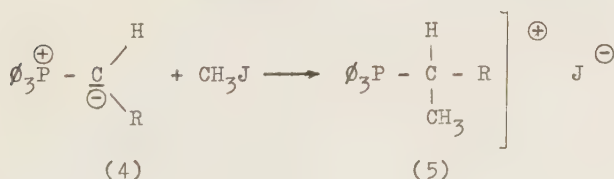
(1)

Die präparativ langwierige und etwas umständliche Herstellung der Base, wie auch die Reinigung des gewonnenen Ylides von den Rückständen, sowie die geringeren Ausbeuten, lassen die Natriumamidmethode bevorzugt erscheinen.

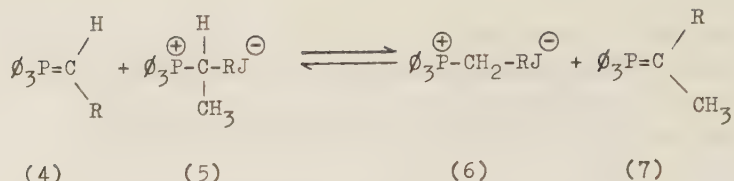
Die gelben Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 210°C ⁴⁾. Im IR-Spektrum erscheint die von Ramirez beschriebene starke Bande bei 1310 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1270 cm^{-1} . Das ^{31}P -NMR-Spektrum gemessen in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ gegen 85 %ige H_3PO_4 zeigt ein Signal bei $+4,91\text{ ppm}$ (vgl.: $+3,5\text{ ppm}$ in CH_2Cl_2 abs. ¹⁴⁾).

2) Umsetzung mit Methyljodid

2.1.1 Der basische Charakter der Phosphinalkylene gibt sich durch die Fähigkeit zu erkennen, Methyljodid anzulagern ³³⁾. Bei dieser Reaktion bildet sich zunächst aus dem Yld (4) das Phosphoniumsalz (5)



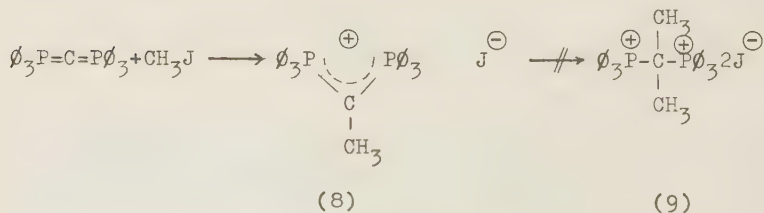
Da nach dem Prinzip der Umylidierung ^{34) 35)} Triphenylphosphinalkylene (4) und Triphenylphosphoniumsalze (5) sich wie ein Säure-Basen-Paar verhalten, tritt ein Gleichgewicht ein.



Es bildet sich immer das am schwächsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Phosphoniumsalz, was von den Resten R abhängig ist.

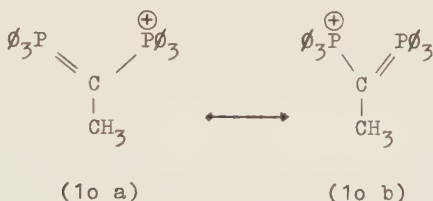
2.1.2 Wegen seines zweifach anionischen Kohlenstoffatoms ¹⁴⁾, reagiert auch Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Methyljodid. Folgereaktionen nach dem Prinzip der Umylidierung darf man nicht erwarten, da kein zum Phosphor α -ständiges Proton vorhanden ist.

Die Reaktion läuft im Molverhältnis 1 : 1 ab und führt zu Triphenylphosphonium-1-triphenylphosphonio-äthylidjodid (8). Auch ein Überschuß an Methyljodid ergibt keine zweifache Methylierung des Phosphorans.



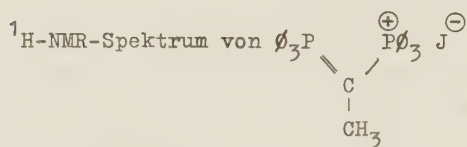
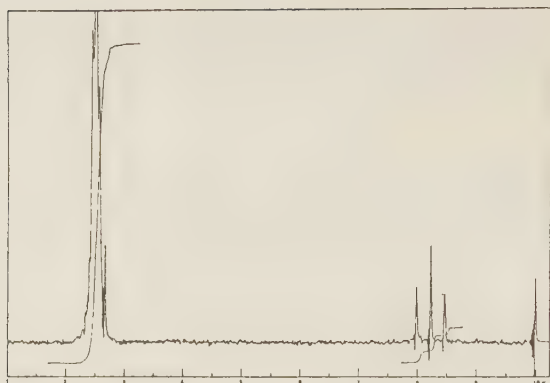
Es hat sich experimentell gezeigt, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Monosalzes (8) nicht mehr genügend Carbanioncharakter besitzt, um ein zweites Mol Methyljodid anlagern zu können.

Die mesomeren Grenzformen des Salzes gibt Abbildung 10a) und 10b) wider. Die beiden Phosphoratome erweisen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum als chemisch äquivalent und ergeben in CDCl_3 ein Singulett bei $-26,9$ ppm.



Man gewinnt das Salz als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 162°C . Die Summenformel $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{J}$ ist durch die Elementaranalyse gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett im Bereich der Phenylprotonen bei $\delta = 2,75 - 2,3\tau$ und ein Triplett zentriert bei $\delta = 8,24\tau$, das der Methylgruppe zuzuordnen ist.

Die Höhe der einzelnen Peaks im Triplett verhält sich wie $1 : 2 : 1$, die Kopplungskonstante beträgt 14 Hz. Die Integration ergibt ein Verhältnis Phenylprotonen zu Alkylprotonen wie $10 : 1$, womit bestätigt wäre, daß nur ein Mol Methyljodid mit dem Ylid reagiert hat. Ferner beweist das Triplett der Methylprotonen ebenfalls die Äquivalenz der beiden Phosphoratome, da sonst ein nochmals aufgespaltenes Duplett zu erwarten gewesen wäre.



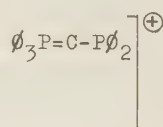
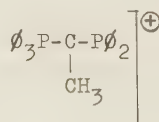
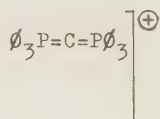
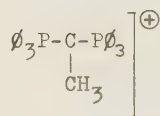
Im Massenspektrum tritt das Molekölion des Kations auf und zerfällt bevorzugt nach folgendem Schema:

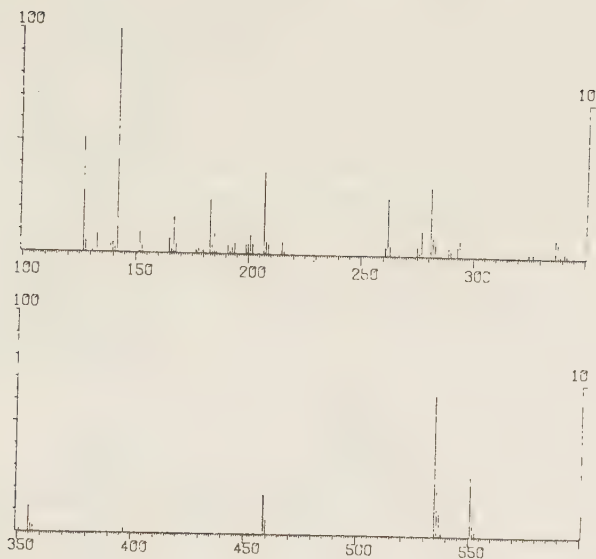
$$M/e = 551$$

$$M/e = 536$$

$$M/e = 474$$

$$M/e = 459$$



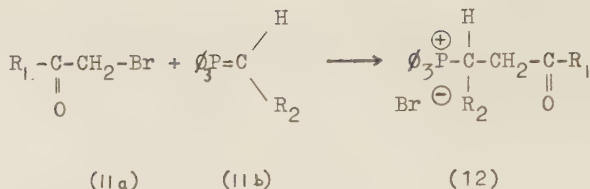


Massenspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^+ \text{J}^-$

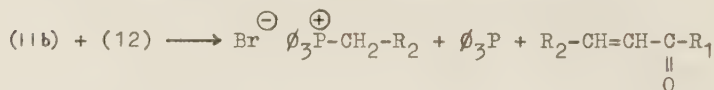
2.2 Hoffmann-Abbau quartärer Phosphoniumsalze

2.2.1 Phosphoniumsalze, bei denen die H-Atome in β -Stellung zum P-Atom besonders aktiviert sind, können unter der Einwirkung von Basen unter Hoffmann-Abbau zerfallen ^{36) 37)}.

Derartige Phosphoniumsalze (12) entstehen schon bei der Umsetzung von Phosphinalkylenen (11b) mit α -Bromketonen (11a) als Zwischenstufe ^{38) 39) 40)}.



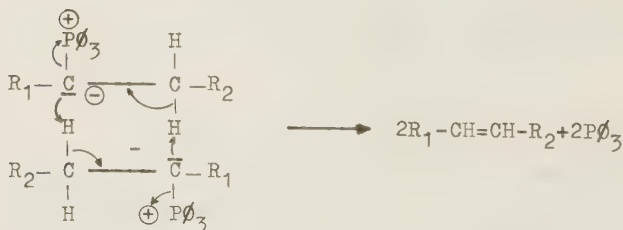
Ein zweites Molekül Ausgangsyloid (IIb) reagiert mit (12) zu einem Olefin und Triphenylphosphin.



Mit deuterierten Halogenverbindungen $\text{BrCD}_2-\text{C}-\text{R}_1$
 $\parallel$
 O

konnte der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden, wobei festgestellt wurde, daß neben der direkten β -Eliminierung auch eine α -Eliminierung auftritt ⁴¹⁾.

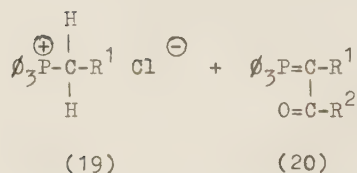
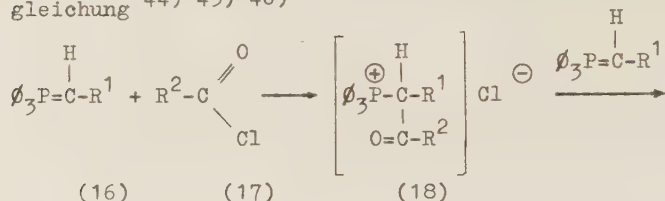
Das durch α -Eliminierung entstandene Ylid zerfällt in einem sechsgliedrigen Übergangszustand durch intermolekulare Verschiebung der β -Protonen in das Olefin und Triphenylphosphin ⁴²⁾.



Elektronenziehende Gruppen R_2 und elektronendrückende Gruppen R_1 begünstigen den Hoffmann-Abbau ⁴³⁾.

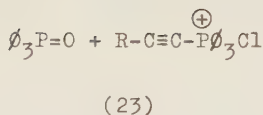
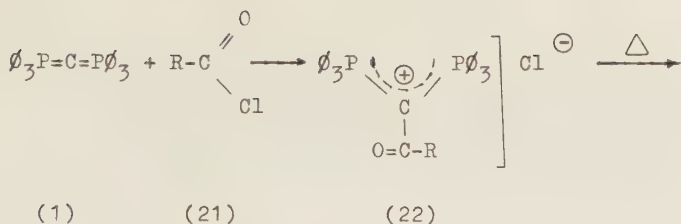
3. Darstellung von Acetylenphosphoniumsalzen

3.1 Phosphinalkylene der Struktur (16) reagieren mit Säurechloriden (17) nach folgender Reaktionsgleichung 44) 45) 46)

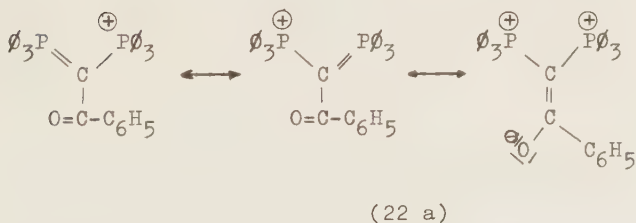


Im Acylphosphoniumchlorid (18) ist das H-Atom am α-C-Atom durch den Einfluß der benachbarten Carbonylgruppe sauer und reagiert deshalb sofort mit einem zweiten Molekül des Ylides (16) unter Umylidierung weiter. Man erhält das Phosphoniumsalz (19) und ein acyliertes Phosphinalkylen (20).

3.2 Hexaphenylcarbodiphosphan besitzt keine Protonen mehr, die als Sekundärreaktion eine Umylidierung bewirken könnten, und zeigt daher folgendes Reaktionsschema:



Dieses Schema gilt aber nur für Säurechloride, in denen der Rest R ein Aromat ist ⁴⁷⁾. Tropft man das Säurechlorid bei Raumtemperatur zu einer benzolischen Lösung von (1), dann kann man das Zwischenprodukt (22) als farblose kristalline Substanz abfassen. Die Reaktion mit Benzoylchlorid wurde genauer untersucht. Das Zwischenprodukt (22a), R = Phenyl, hat einen Zersetzungspunkt von 138°C. Seine mesomeren Grenzstrukturen lassen sich wie folgt schreiben



Dafür spricht auch das IR-Spektrum. Es zeigt zwei starke Banden, eine bei 1595 cm⁻¹ und die andere bei 1560 cm⁻¹.

Die Verschiebung der $>C=O$ -Bande nach 1560 cm^{-1} entspricht der oben angegebenen Mesomerie. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erweisen sich die beiden Phosphoratome als gleichwertig und zeigen ein Signal bei $-19,3\text{ ppm}$.

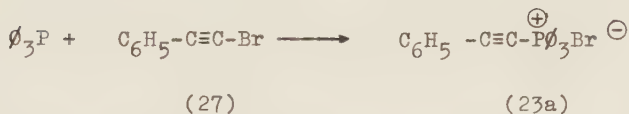
3.2.1 Erwärmt man (22) in siedendem Toluol, dann wird Triphenylphosphinoxid abgespalten. Man erhält die Acetylenphosphoniumsalze (23).

Tabelle 1: Umsetzung von aromatischen Säurechloriden mit Hexaphenylcarbodiphosphoran

Nr.	Säurechlorid	Acetylenphosphoniumsalz	Schmelzpunkt
23	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$	126°C
24	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7)-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7)-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$	161°C
25	$\text{p-Cl}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\overset{\ominus}{\text{P}}\phi_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$	145°C
26	$\text{p-CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{p-CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3\overset{\ominus}{\text{Cl}}$	183°C

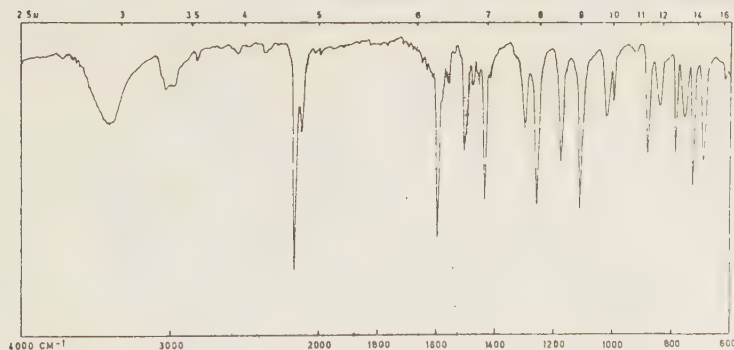
3.2.2 Acetylenphosphoniumsalze sind schon längere Zeit bekannt. So wurden Äthynyltriphenylphosphoniumfluorid $\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \quad \overset{\ominus}{\text{F}}$ und Äthynyltriphenylphosphoniumchlorid $\overset{\oplus}{\text{P}}\phi_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \quad \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ von Viehe und Franchimont ⁴⁸⁾ durch Umsetzung von Fluoracetylen bzw. Chloracetylen mit Triphenylphosphin in absolutem Äther dargestellt.

Auch substituierte Acetylenphosphoniumsalze wurden im selben Arbeitskreis hergestellt. Phenyläthynyl-triphenylphosphoniumbromid $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Br}^-$ (23a) gewann man aus Phenylbromacetylen (27) mit Triphenylphosphin in absolutem THF.



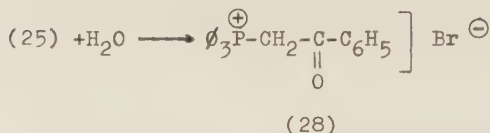
(23a) zeigt eine starke charakteristische Bande bei 2185 cm^{-1} im IR-Spektrum, die der $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Dreifachbindung zugeordnet werden kann.

Bei den neu dargestellten Acetylenphosphoniumsalzen erscheint diese Dreifachbindung zwischen 2165 cm^{-1} und 2175 cm^{-1} .

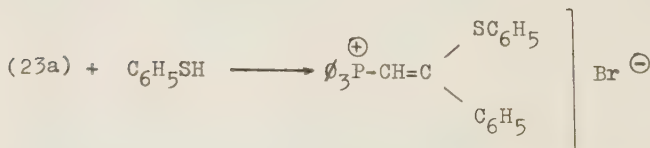
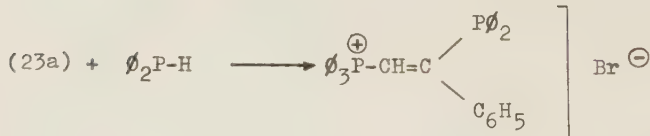
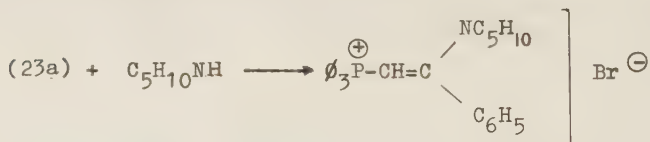


IR von Acetylenphosphoniumsalzen

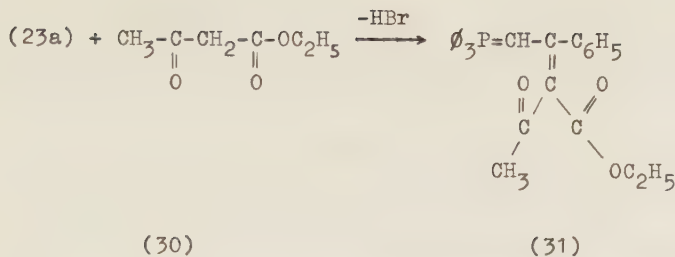
3.2.3 Hoffmann und Förster ⁴⁹⁾ machten zahlreiche chemische Umsetzungen mit (23a). Sie gewannen aus der wäßrigen Lösung des Bromids das Jodid. Beim Kochen mit Eisessig und wenig Wasser bildetesich das Phenacyltriphenylphosphoniumsalz (28)



Ganz allgemein zeigt sich das Acetylenphosphoniumsalz sehr anlagerungsfreudig. Es läßt sich Piperidin, Diphenylphosphin und Thiophenol addieren.



In Gegenwart von Triäthylamin gelingen mit Acetessigester (30) auch Michaeladditionen an (23a). Unter diesen Bedingungen bildet sich aber statt des Phosphoniumsalzes ein Ylid.



3.2.4 Die ^{31}P -NMR-Daten der Acetylenphosphoniumsalze sind in Tabelle 2 aufgeführt.

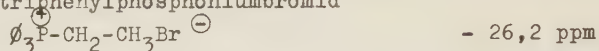
Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Daten der Acetylenphosphoniumsalze

Nr.	Acetylenphosphoniumsalze	IR $\text{C}\equiv\text{C}$	^{31}P -NMR/ CDCl_3
23	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	2170 cm^{-1}	- 6,5 ppm
24	$2-(\text{C}_{10}\text{H}_7)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	2170 cm^{-1}	- 6,4 ppm
25	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	2175 cm^{-1}	- 6,8 ppm
26	$\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$	2165 cm^{-1}	- 5,8 ppm

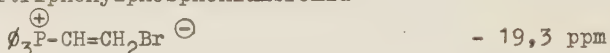
Die Werte liegen um $\delta = -6,5$ ppm und unterscheiden sich damit deutlich von den ^{31}P -NMR-Daten für Phosphoniumsalze der Struktur $\text{P}^+\text{R}_3\text{X}^-$, in denen der Rest R ein Alkylrest ist. Dieser Effekt wird einer $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung der leeren d-Orbitale des Phosphoratoms mit den π -Orbitalen des Acetylenrestes zugeschrieben. ^{52) 53)}

Man beobachtet in der Reihenfolgen der Salze eine deutliche Verschiebung der ^{31}P -NMR-Werte. Das Anion spielt dabei keine Rolle.

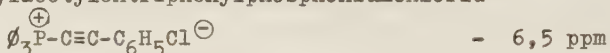
Äthyltriphenylphosphoniumbromid 54)



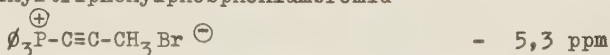
Vinyltriphenylphosphoniumbromid



Phenylacetylen-triphenylphosphoniumchlorid



1-Propinyltriphenylphosphoniumbromid



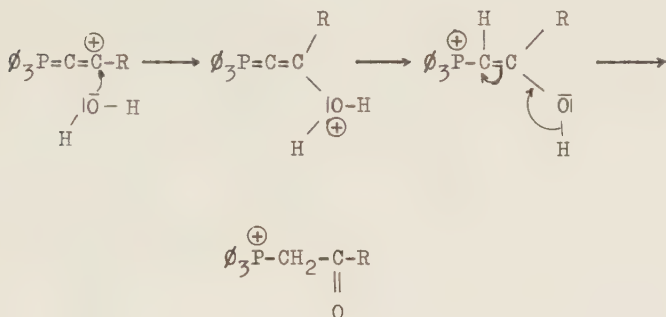
Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der P-Atome in den Vinyl- und Acetylen-salzen kann durch den größeren abschirmenden Effekt des Acetylenrestes erklärt werden. Der Acetylenrest besitzt zwei aufeinander senkrecht stehende π -Bindungen, die eine zylindrische Elektronenwolke bilden. Die zwei π -Bindungen können in viel größerem Maße in Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Phosphors treten als eine π -Bindung des Vinylrestes.

Durch diese experimentellen Befunde gestützt, lassen sich die Acetylenphosphoniumsalze durch folgende mesomere Grenzformen beschreiben



Damit werden die Additionsreaktionen dieser Salze verständlich.

Sie bestehen im ersten Schritt aus einem nucleophilen Angriff des Reagens am positivierten β -Kohlenstoffatom.



3.2.5 Die Addition von Wasser an die Acetylenphosphoniumsalze wurde nachvollzogen. Das entstehende neue Phosphoniumsalz ergibt mit wäßrigem Alkali unter Eiskühlung ein Acylylid (29).

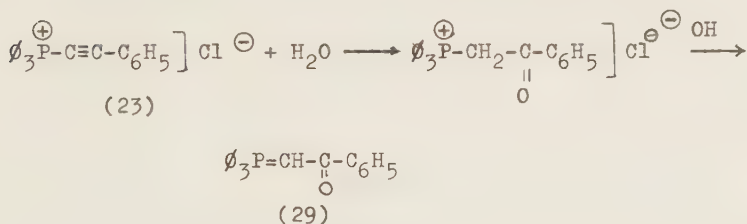


Tabelle 3: Durch Hydrolyse aus den Acetylenphosphoniumsalzen dargestellte Acylylide

Nr.	Acylylid	Aus- beute	Smpt	IR ν C=O in cm^{-1}	Ms (m/e)
29	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	63,2 %	180°C	1530	380
30	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	60,5 %	194°C	1530	430
31	$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	43,1 %	>305°C	1535	682

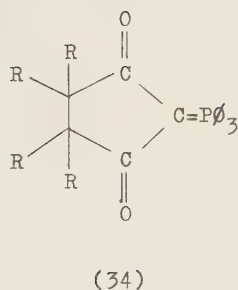
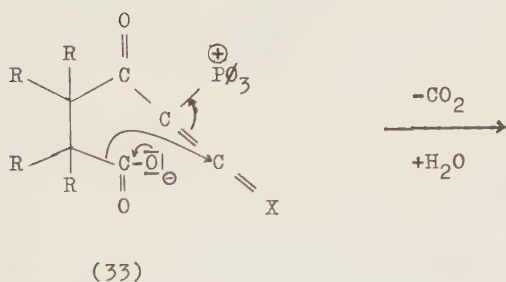
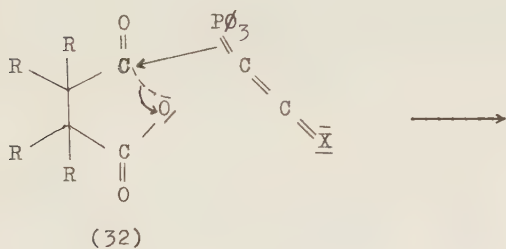
Benzoylmethylenphosphoran ist schon lange bekannt (50) (51) und kann leicht anhand seines Schmelzpunktes von 178 - 180°C und der Lage der IR-Banden - besonders der Carbonylbande bei 1530 cm^{-1} - identifiziert werden. Für die anderen Acylylide liegen eindeutige spektroskopische und analytische Befunde vor.

4. Umsetzung mit Säureanhydriden

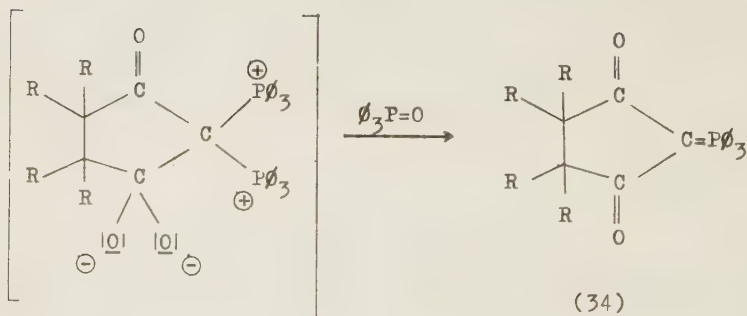
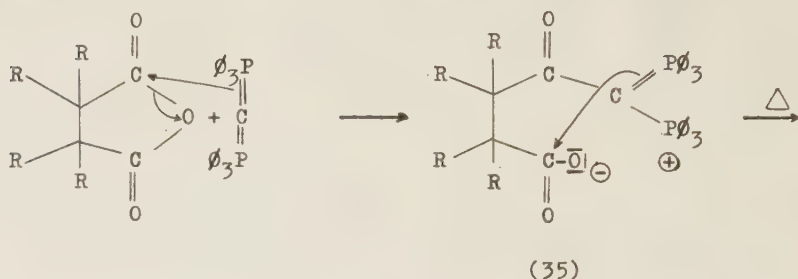
4.1 Kumulierte Ylide des Typs $\text{C}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{X}$, wobei $\text{X}=(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$; O; S; wurden bereits des öfteren mit Erfolg mit Säureanhydriden (32) umgesetzt (55) (56) (57).

Bei all diesen Reaktionen kann man zunächst einen nucleophilen Angriff des ylidischen Kohlenstoffatoms auf das Carbonylkohlenstoffatom des Säureanhydrids formulieren.

Unter CO_2 -Abspaltung findet als nächster Reaktionsschritt der Ringschluß statt. In den Fällen, wo X ungleich Sauerstoff ist, wird anschließend hydrolysiert. Man gewinnt die äußerst stabilen zyklischen 1.3 Diox-2-ylidentriphenylphosphorane (34).

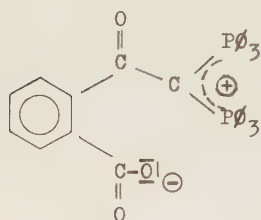


4.2 Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) reagiert mit Säureanhydriden zu den zyklischen 1.3.Dion-2-ylidentriphenylphosphoranen nach einem etwas abgewandelten Reaktionsschema. Auch hier ist der erste Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des ylidischen Kohlenstoffatoms auf eines der Carbonylkohlenstoffatome. Ringschluß findet in der Hitze unter Triphenylphosphinoxidabspaltung statt. Man erhält die Produkte der allgemeinen Formel (34).

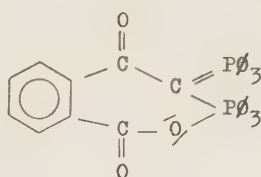


4.2.1 Am Beispiel des Phthalsäureanhydrids konnte bei der Umsetzung das Zwischenprodukt (36) isoliert und näher untersucht werden.

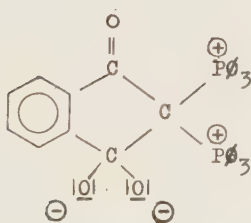
Tropft man bei Raumtemperatur zu einer benzolischen Ylidlösung langsam eine Lösung von Phthalsäureanhydrid und rührt 2 Stunden, dann fällt das Zwischenprodukt (36a), Triphenylphosphonium-triphenylphosphonio-(2carboxylato-benzoyl)methylid, nach einiger Zeit als farbloser Niederschlag aus. Für die Zwischenverbindung stehen drei mögliche Strukturen zur Diskussion, eine offene zwitterionische Struktur (36a) und zwei Ringstrukturen (36b) und (36c)



(36 a)



(36 b)

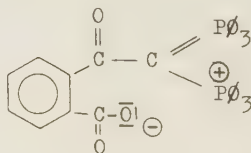


(36c)

Die Form (36c) kann ausgeschlossen werden, weil das ^{31}P -NMR Spektrum ein Singulett für die beiden Phosphor-
atome erwarten läßt. Außerdem sollte (36c) mit Methyl-
jodid ein am Sauerstoff alkyliertes Produkt ergeben.
Die Struktur (36b) ist vom ^{31}P -NMR-Spektrum her aus-
zuschließen. In ihr liegt ein fünfbindiges Ringphosphor-
atom und ein exozyklisches ylidisches Phosphoratom vor,
die miteinander koppeln sollten und daher zwei Dubletts
erwarten lassen. Das fünfbindige Ringphosphoratom sollte
um +30 bis +50 ppm die Signale zeigen, der exozyklische
ylidische Phosphor bei - 10 bis - 4 ppm⁵⁸⁾. Diese
Signale wurden nicht gefunden. Die spektroskopischen
Daten sprechen alle für die Verbindung der Struktur (36a).
Im IR-Spektrum erscheint die Carboxylatbande bei 1610 cm^{-1}
sehr stark, ferner eine Bande bei 1560 cm^{-1} , die der
Carbonylschwingung in Konjugation zu einer $\geq\text{P} = \text{C} <$ Grup-
pierung zuzuordnen ist. Am aufschlußreichsten zeigt sich
das ^{31}P -NMR Spektrum gemessen in CDCl_3 gegen 85 %ige
 H_3PO_4 als äußerer Standard.



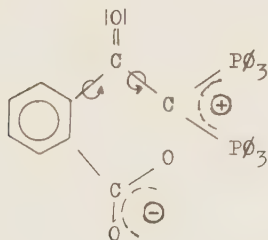
^{31}P -NMR von



Man sieht vier Signale bei -17,9 ppm; - 16,7 ppm; -16,2 ppm und -15,0 ppm. Sie erweisen sich als ein AB-Spektrum mit einer Kopplungskonstante von 49 Hz. Wie wir im dritten Kapitel dieser Arbeit gesehen haben, ergeben Salze der Struktur



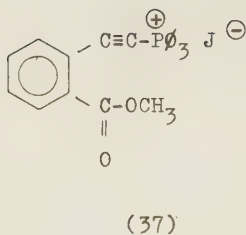
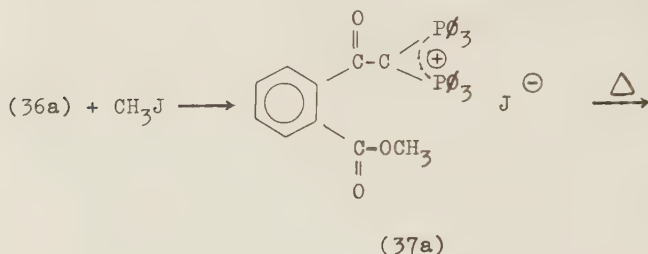
Singulett, d.h. die beiden Phosphoratome haben gleiche chemische Umgebung. Im hier vorliegenden Fall müssen wir wegen der Aufspaltung verschiedene chemische Umgebung fordern. Im Modell sehen wir, daß in (36a) wegen der zwei großen Triphenylphosphingruppen die Rotation um die C-C-Einfachbindungen behindert ist.



(42a)

Dazu mag noch eine gewisse elektrostatische Anziehung der negativen Ladung des Carboxylatanions durch die positive Triphenylphosphoniumgruppe kommen. Durch diesen sterischen Effekt bekommen wir zwei nicht äquivalente P-Atome, die jetzt miteinander koppeln können.

4.2.2 (36a) ergibt mit Methyljodid, Triphenylphosphonium-(2-methoxycarbonyl-benzoyl)methylen-triphenylphosphoran-jodid (37a), das beim Erhitzen in 2-Methoxycarbonylphenyläthinyltriphenylphosphoniumjodid (37) und Triphenylphosphinoxid zerfällt.

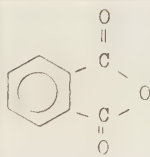
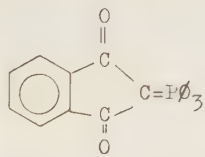
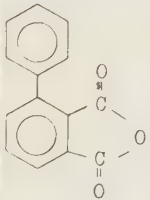
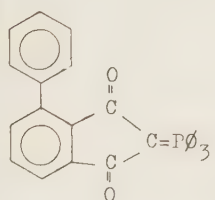


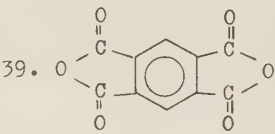
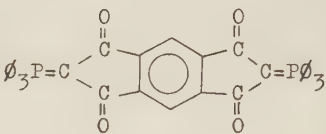
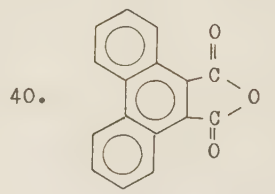
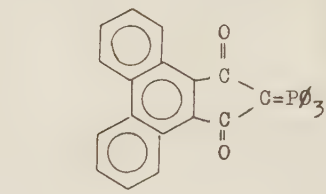
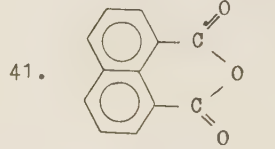
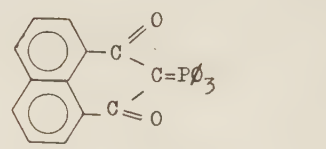
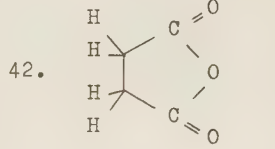
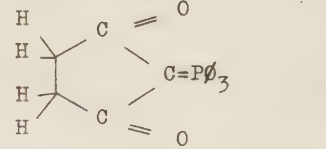
Im IR-Spektrum von (37) finden wir eine starke Bande bei 2175 cm^{-1} für die Dreifachbindung (vgl.: Acetylenphosphoniumsalze) und eine zweite starke Bande bei 1720 cm^{-1} , die der Absorptionsbande der Estercarbonylschwingung entspricht. Die Methylgruppe erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei $\delta = 6,07\tau$. Die Phenylprotonen ergeben ein Multiplett zwischen $\delta = 2,3 - 1,7\tau$.

Aus der Integration ~~entnehmen~~ wir ein Verhältnis von Phenyl- zu Methylprotonen wie 19 : 3, was mit der angegebenen Formel übereinstimmt. Die Verbindung ist eine hellgelbe kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 158°C. Im Phosphorspektrum kommt ein einziges Signal bei -6,55 ppm vor, was mit den Acetylenphosphoniumsalzen, dargestellt aus Säurechloriden, übereinstimmt (s. Kap. 3).

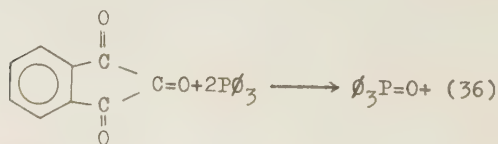
4.3 Nach diesem Reaktionsschema wurden auch andere Säureanhydride umgesetzt. Es zeigte sich aber, daß diese nur in der Wärme und dann gleich unter Phosphin-oxidabspaltung reagieren, so daß deren Zwischenprodukte nicht erhalten werden konnten. ~~o~~-Phenylphthalsäureanhydrid reagiert schon bei Zimmertemperatur.

Folgende Ylide wurden dargestellt:

Nr.	Säureanhydrid	gewonnenes Ylid	Smpt. in °C	δ_{-31P} in ppm
36.			243	-10,19
38.			206	-10,46

Nr. Säureanhydrid	gewonnenes Ylid	Smptkt. in °C	δ_{-31P} in ppm
39. 		340	-9,87
40. 		280- 282	- 9,38
41. 		195	- 9,89
42. 		216	-10,19

Das Indan-1,3-dion-2-ylidentriphenylphosphoran (36) erwies sich als identisch mit dem von A. Mustafa ⁵⁹⁾ beschriebenen Produkt. Er erhielt es aus der Umsetzung von 2 Mol Triphenylphosphin mit einem Mol Indantrion (43)



(43)

Die Angaben, die G. Märkl (60) über diese Verbindung macht, stimmen nicht mit diesen und denen der anderen Autoren überein. Er berichtet von einer Darstellung aus α -Benzoylmethoxycarbonyl methylen triphenylphosphoran (44) und Phosphorpentachlorid.



(44)

4.4 Oxidationsreaktionen

4.4.1 Chemie der Oxidationen

Triphenylphosphinalkylene der allgemeinen Struktur $\phi_3\text{P}=\text{CH}-\text{R}$ gehen schon durch Autoxidation in die entsprechenden Olefine und Phosphinoxid über ^{61) 62a)}

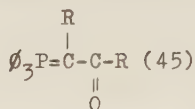


Phosphinalkylene, die kein α -ständiges Proton besitzen, geben unter diesen Bedingungen Ketone und Triphenylphosphinoxid

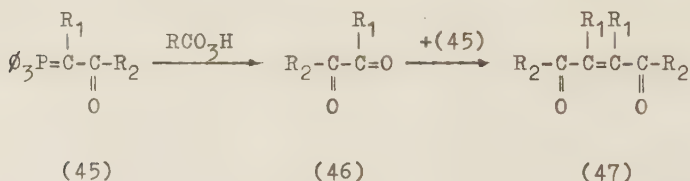


Die Olefine kann man jedoch erhalten, wenn man nur ein halbes Mol Sauerstoff in die Reaktionslösung einleitet und anschließend unter Rückfluß kocht.

Resonanzstabilisierte Acylmethylen-triphenylphosphorane vom Typ

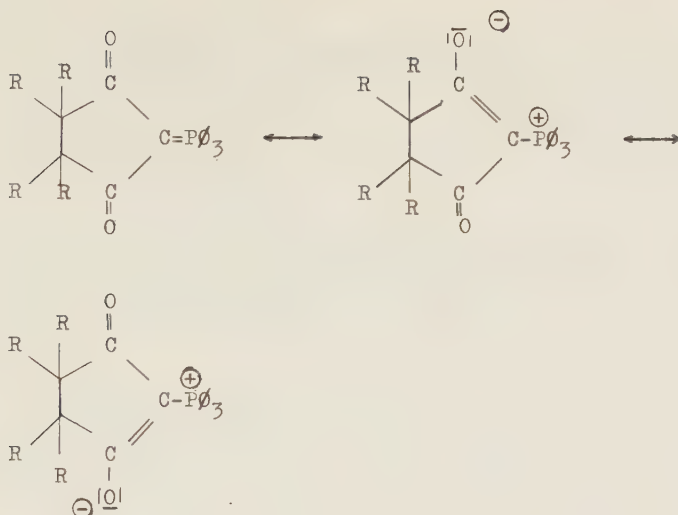


werden durch Autoxidation nicht angegriffen und können nach demselben Reaktionsschema wie oben mit Persäuren in die entsprechenden Diaroyläthylene (47) oder die α - β -Diketoverbindungen (46) überführt werden.



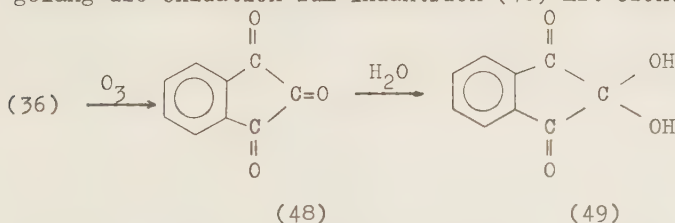
4.4.2 Ozonolyse des Indan-1,3-dion-2-yliden-triphenylphosphoran

Wegen der zwei in Konjugation zur Ylidgruppierung stehenden Carbonylfunktionen und der dadurch verursachten starken Delokalisierung der P=C-Doppelbindung, ist eine starke Abnahme der Basizität der zyklischen 1.3-Dion-2-ylidentriphenylphosphorane (35) zu erwarten.



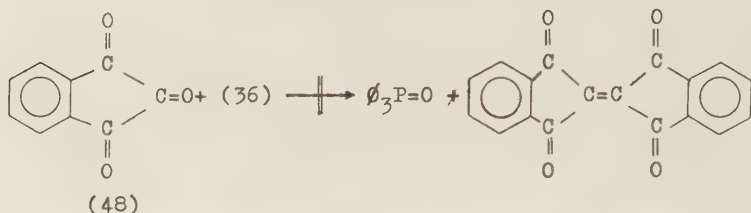
Daher rührt ihre große Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Selbst gegenüber Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Bleitetraacetat, Dibenzoylperoxid, Bleidioxid, Natriumjodat und einem Phosphorsäureesterozonid-Addukt bleiben sie beständig 62b) 63) 64) 65).

Im Falle des Indan-1,3-dion-2-yliden-triphenylphosphoran (36) gelang die Oxidation zum Indantrion (48) mit Ozon.



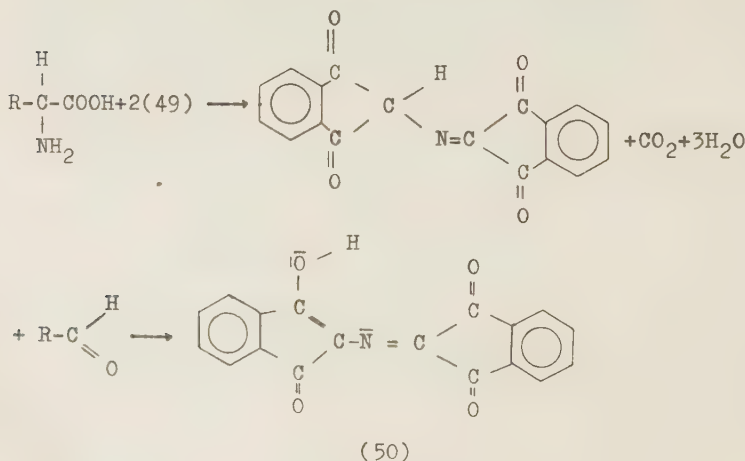
Das Triketon fällt als roter kristalliner Niederschlag aus absolutem Methylenchlorid aus. In der Lösung findet sich nur Triphenylphosphinoxid.

Eine Wittig'sche Olefinierungsreaktion des Ylides (36) mit dem Triketon (48) wurde auch bei genauerer Untersuchung nicht gefunden.



Zu diesem Zweck wurde nach beendeter Oxidationsreaktion durch die Reaktionslösung so lange Stickstoff geblasen, bis das Ozon vollständig ausgetrieben war. Nach Zugabe von einem Mol Ausgangsyld (36) wurde am Rückflußkühler erhitzt.

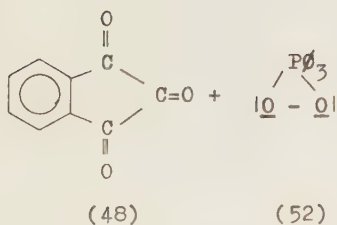
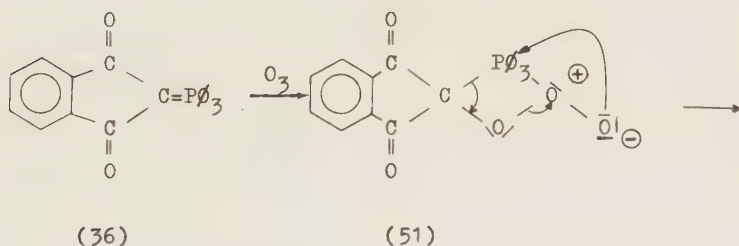
Aus dem Rohprodukt (48) entsteht beim Umkristallisieren aus Wasser Ninhydrin (49), das entsprechende Hydrat, als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 242°C ⁶⁶⁾. Zur weiteren Identifikation dient die Umsetzung mit α -Aminosäuren, bei der Blaufärbung der Lösung unter Bildung von (50) auftritt ⁶⁷⁾.



4.4.3 Mechanismus der Ozonolyse

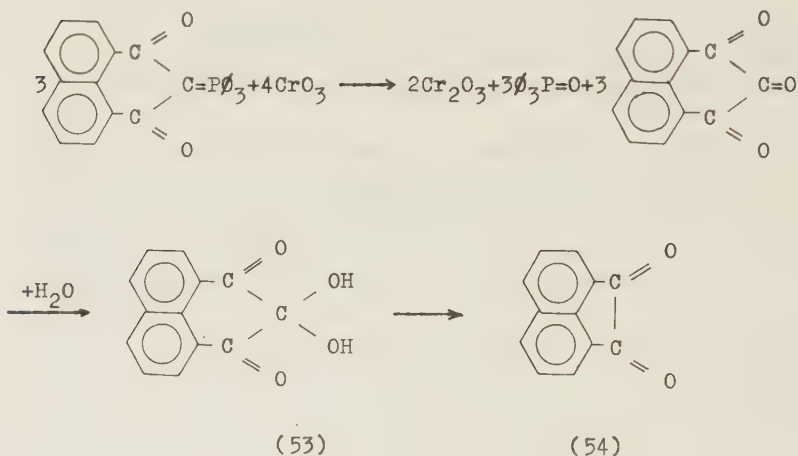
Nach F. Ramirez entsteht aus einem Acylylid primär ein Ozonid, das in eine Dicarbonylverbindung und ein Phosphinperoxid zerfällt ⁶⁸⁾.

Auf das Ylid (36) übertragen darf man folgenden Reaktionsweg annehmen. Aus (36) bildet sich das Ozonid (51), das in das Indantrion (48) und das Phosphinperoxid (52) zerfällt.



4.4.4 Oxidation des 1.3 Dioxo-2.3.dihydro-phenaleno-2-yliden-triphenyl-phosphoran mit Chromtrioxid

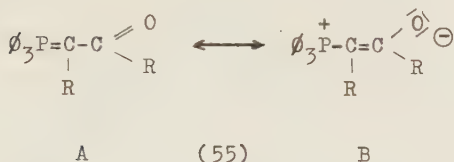
Neben den bereits beschriebenen Oxidationsmitteln empfehlen sich noch SeO_2 in Trifluoressigsäure und Chromtrioxid in Eisessig. Nur im Falle des 1.3.Dioxo-2.3.dihydrophenaleno-2-yliden-triphenyl-phosphoran (41) kann eine Substanz (54) isoliert werden, die auf eine Oxidation mit CrO_3 in Eisessig in der gewünschten Richtung hinweist.



4.4.5 Mechanismus der Metalloxidoxidation

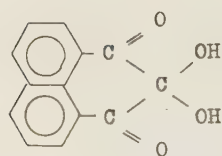
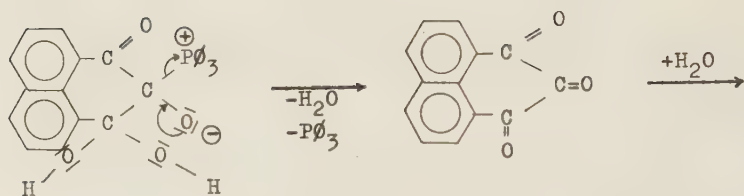
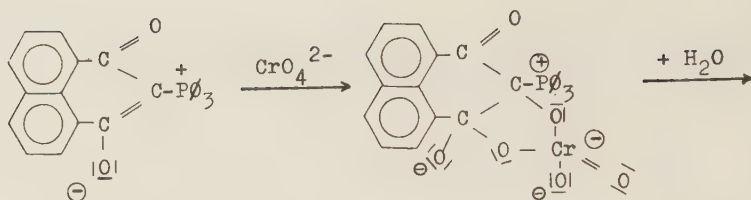
Wie im Kapitel 4.5.2 beschrieben, besitzen diese zyklischen 1.3.-Dion-2-ylidentriphenylphosphorane mesomer einen partiellen >c=c< Doppelbindungsanteil zwischen dem α -Kohlenstoffatom am Phosphor und dem Carbonylkohlenstoffatom. Spezielle und Ratts konnten in Röntgenstrukturuntersuchungen über β -Oxoalkylenphosphorane (55) zeigen, daß die >C=O -Bindungslänge größer ist als bei unkonjugierter >C=O Bindung,

jedoch kürzer als in einem Enoläther. Die $\text{C}-\text{C}\equiv$ Bindungslänge entspricht der einer echten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit $1,361 \text{ \AA}$ ⁶⁹⁾

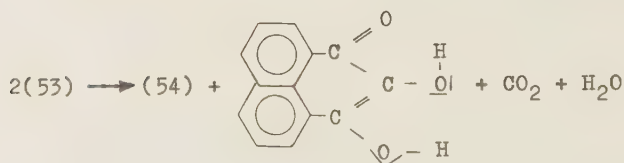


Unter diesen Gesichtspunkten läßt sich die Chromtrioxid-oxidation als ein Angriff auf die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erklären.

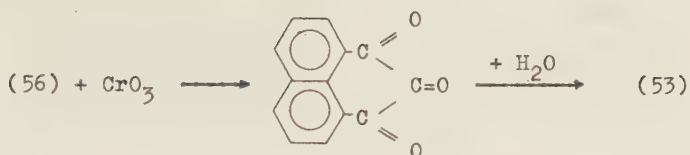
Nach beendigter Oxidation zerfällt das Triketon, das unter diesen Bedingungen in der Hydratform als Zwischenprodukt auftritt, in einer Redoxdisproportionierung in Acenaphthenchinon (54) und Kohlendioxid. Dabei wird aus 2 Mol der hydratisierten Tricarbonylverbindung ein Mol Acenaphthenchinon (54) und ein Mol Redukton (56) gebildet ⁷⁰⁾. Das Redukton wird durch noch vorhandenes Chromtrioxid wieder zu (53) aufoxidiert und unterliegt erneut der Redoxdisproportionierung, so daß am Ende der Reaktion nur (54) als Produkt vorliegt.



(53)



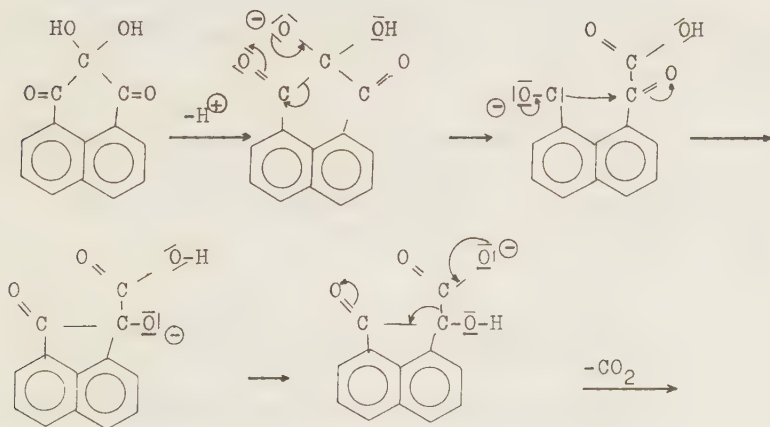
(56)

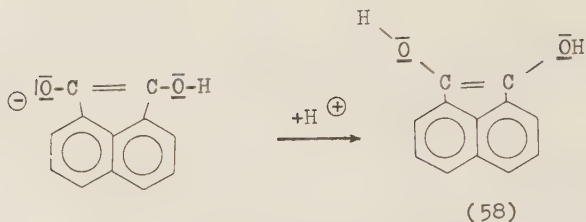


Um diesen Reaktionsweg zu stützen, wurde der Versuch wiederholt und dabei durch die Reaktionslösung Stickstoff geblasen. Die Gase wurden über konzentrierte Schwefelsäure zur Trocknung und weiter durch ein gewogenes Natronkalk-Röhrchen geleitet ⁷¹⁾. Die Gewichtszunahme des Röhrchens betrug ausgehend von 10 g Ylid 0,56 g, was bei quantitativer Umsetzung 55 % Ausbeute an Kohlendioxid entspricht.

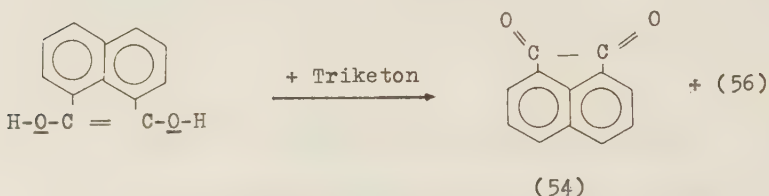
4.4.6 Mechanismus der Redoxdisproportionierung

Die zunächst entstehende Tricarbonylverbindung lagert Wasser an und erleidet eine Art Benzilsäure-Umlagerung zu (58)





(58) wird entweder durch noch vorhandenes Triketon (57) zu Acenaphthenchinon (54) oxidiert, wobei das Acireduktion (56) gebildet wird, oder durch Chromtrioxid.



Photochemische Decarbonylierung, wie sie Schönberg ⁷²⁾ bei Tricarbonylverbindungen gefunden haben will, kommt wohl weniger in Frage, zumal eine Wiederholung der Versuche in anderen Arbeitskreisen unbefriedigende Ergebnisse gebracht hat ⁷³⁾.

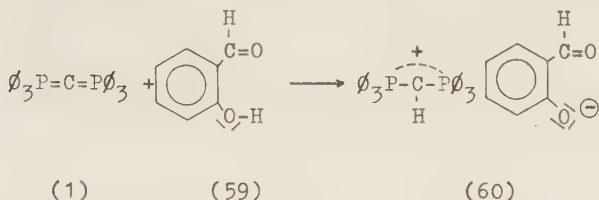
Bei allen anderen Diacylyliden, die im Laufe dieser Arbeit hergestellt wurden, verliefen die Versuche ergebnislos, die entsprechenden Tricarbonylverbindungen oder irgendwelche Folgeprodukte zu isolieren.

5. Darstellung von 5.6.-Benzo-1.2.P^V-oxaphosporin

5.1.1 Methyldibis-(triphenylphosphonium)-2-formylphenolat

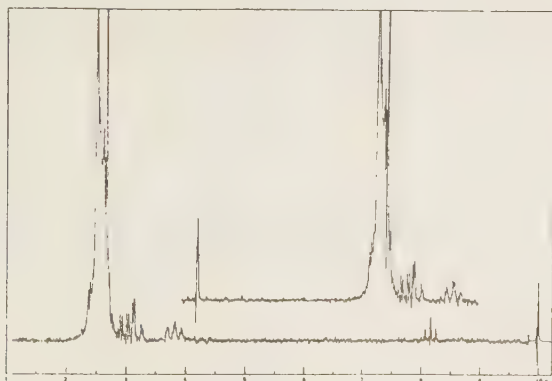
Setzt man Hexaphenylcarbodiphosphan (1) im Molverhältnis 1:1 mit o-Salicylaldehyd (59) bei Zimmertemperatur in Benzol um,

fällt schon nach kurzer Zeit das Monosalz Triphenylphosphonium-methylentriphenylphosphoran-2-formylphenolat (63) aus, d.h. das phenolische Proton addiert sich an das Ylid (1) unter Phenolatbildung.



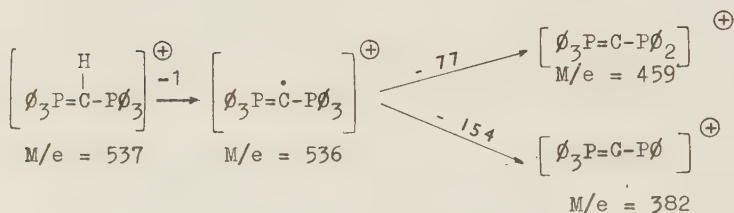
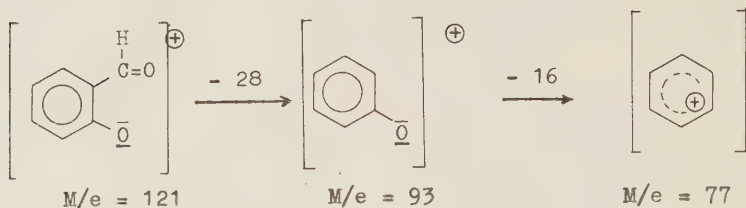
Die spektroskopischen Daten des IR-Spektrums, des ^1H -NMR- sowie des ^{31}P -NMR-Spektrums stimmen mit der Struktur dieses Phosphoniumsalzes (60) überein.

Die Carbonylschwingung im IR-Spektrum gibt eine starke Bande bei 1640 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Aldehydproton bei $\delta = 10,53\text{ ppm}$ sowie das Triplett des Protons aus der Phosphorkopplung bei $\delta = 1,85\text{ ppm}$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kommt für die beiden Phosphoratome nur ein Signal bei $\delta = -20,6\text{ ppm}$ - wie es für solche mesomeren Salze zu erwarten ist.

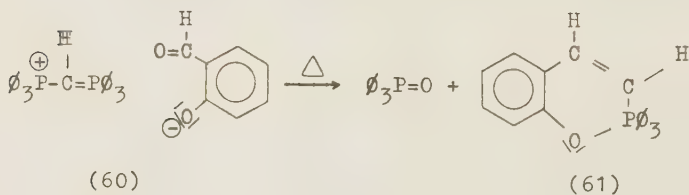


^1H -NMR-Spektrum von (60)

Das Massenspektrum zeigt die Massenpeaks des Kations und des Anions.

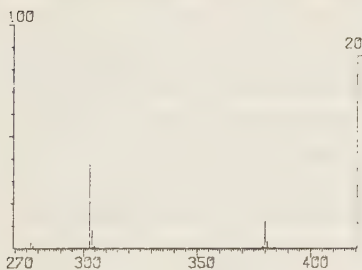
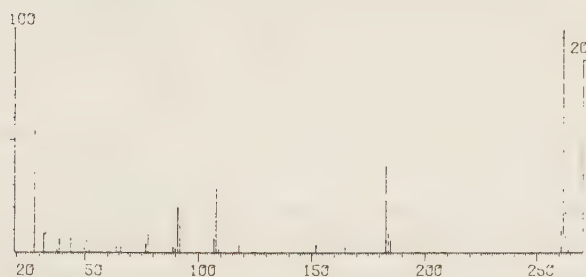


5.1.2 In siedendem Toluol geht das gelbe Salz (60) unter Farbvertiefung allmählich in Lösung. Bei Zimmertemperatur fällt eine orangefarbene kristalline Substanz aus. Die Carbonylfunktion des Phenolatanions gibt mit dem Kation in der Hitze eine Wittigreaktion und bildet dabei unter Phosphinoxidabspaltung das 5.6-Benzo-1.2.P^V-oxaphosphorin (61) ⁷⁴).



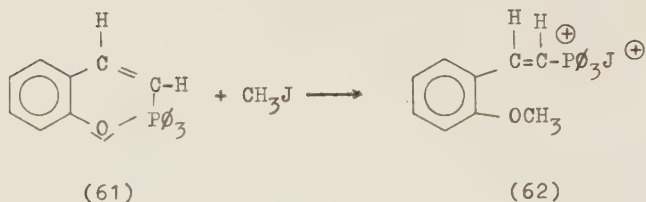
Das ^{31}P -NMR-Spektrum gemessen in CDCl_3 zeigt jetzt ein Singulett bei $\delta = + 50,9$ ppm, was einem pentavalent gebundenen Phosphor benachbart zu einem Sauerstoffatom in einem Ringsystem entspricht ⁷⁵⁾. Im Massenspektrum zerfällt das Molekülion, bei $M/e = 380$ vorzugsweise nach folgendem Schema:

$M/e = 380$; $M/e = 379$; $M/e = 303$; $M/e = 262$; $M/e = 118$

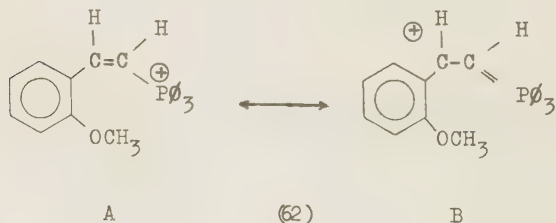


Massenspektrum vom Benzooxaphosphorin

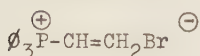
5.2.1 Mit Methyljodid wird der heterocyclische Ring (61) wieder geöffnet. Man erhält ein farbloses Vinylphosphoniumsalz (62) vom Schmelzpunkt 207°C



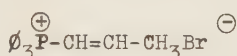
Das Phosphorsignal erscheint jetzt als Singulett bei $\delta = -13,92$ ppm. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Phosphorresonanzen wie sie E. Schweizer für ähnliche Vinylphosphoniumsalze erhalten hat ⁵³). Die chemische Verschiebung des ^{31}P -Signals im Vinylphosphoniumsalz gegenüber Alkylphosphoniumsalzen erklärt sich, wie schon bei den Acetylenphosphoniumsalzen erwähnt, aus der Mesomerie $\text{A} \longleftrightarrow \text{B}$, die aus $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen der leeren d-Orbitale des Phosphors mit dem π -Orbital der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung resultiert.



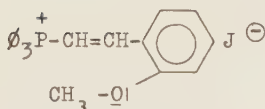
Im Phenylring, der konjugiert zur $>C=C<$ -Doppelbindung steht, setzt sich dieser mesomere Effekt fort. Daher erklärt sich die Zunahme der Verschiebung in der Reihe folgender Salze:



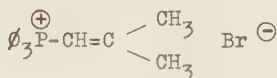
$$\delta^{31}\text{P} = -19,3 \text{ ppm}$$



$$\delta^{31}\text{P} = -18,7 \text{ ppm}$$



$$\delta^{31}\text{P} = -13,9 \text{ ppm}$$

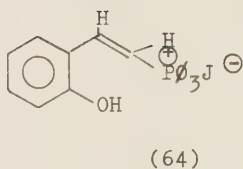
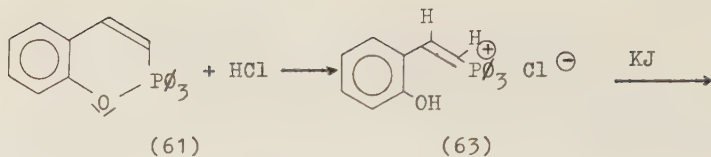


$$\delta^{31}\text{P} = -10,9 \text{ ppm}$$

Man sieht, daß die zwei Methylgruppen die positive Ladung am β -C-Atom besser stabilisieren als eine Phenylgruppe und damit das P-Atom besser entschirmen können.

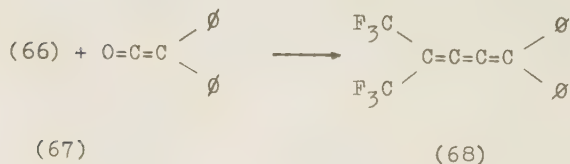
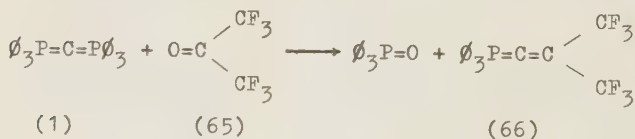
Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint die Methoxygruppe von (62) als Singulett bei $\delta = 3,3 \text{ ppm}$.

5.2.2 Mit Chlorwasserstoff öffnet sich der Ring von (61) ebenfalls und es bildet sich das Vinylphosphoniumsalz (63) als ölige Substanz, aus der man durch Umfällen mit Kaliumjodid in wässriger Lösung das Jodid (64) als farblose kristalline Nadeln erhält, die bei 254°C schmelzen.

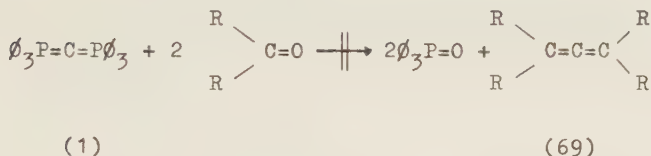


6. Umsetzung mit Aldehyden

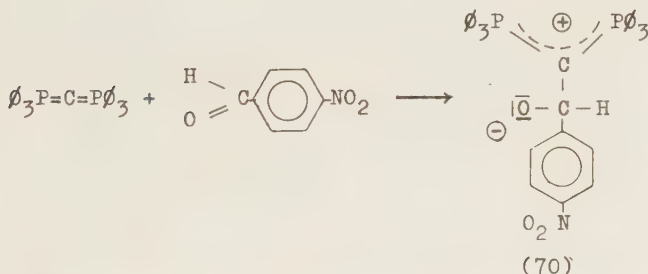
6.1 G.H. Birum et al ¹⁵⁾ hatten am Beispiel des Hexafluoroacetons (65) gezeigt, daß Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) mit Carbonylverbindungen Wittigreaktionen eingeht. Sie gewannen ein Gemisch aus Triphenylphosphinoxid und dem entsprechenden cumulierten Monophosphoran (66), welches in einer zweiten Wittigreaktion mit Diphenylketen (67) zum Butatrien (68) abreagiert.



Dieser Reaktionstyp läßt sich nicht auf andere Aldehyde oder Ketone übertragen. Daher kann Hexaphenylcarbodi-phosphoran (1) gemäß der unten stehenden Gleichung nicht als Ausgangsprodukt zur Synthese von Allenen (69) be-nutzt werden.

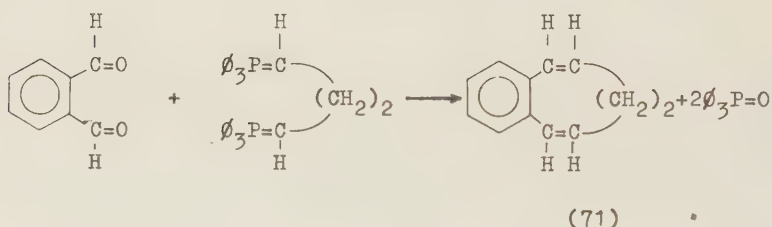


Bei der Umsetzung von (1) mit p-Nitrobenzaldehyd fällt ein grünes kristallines Produkt aus Benzol aus. Dieses Produkt geht aber bei Temperaturen bis zu 400°C keine Wittigreaktion ein. Das IR-Spektrum deutet daraufhin, daß die Reaktion bis zum Betain (70) abgelaufen ist.

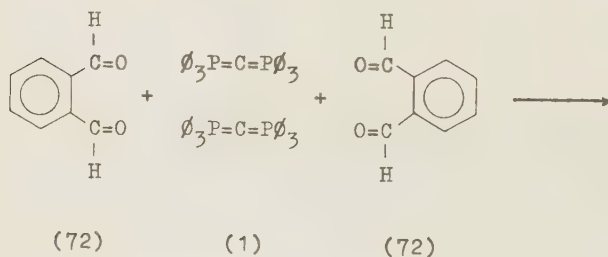


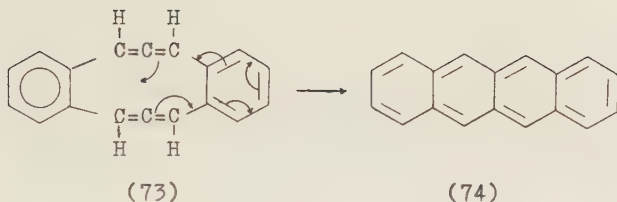
Daneben treten aber Redoxdisproportionierungen auf. Denn setzt man diesen Niederschlag (70) mit Methyl-jodid um, kann man p-Nitrobenzoesäuremethylester und Triphenylphosphoniummethylen-triphenylphosphoran-jodid isolieren. Mit 2,4 Dinitrobenzaldehyd oder auch mit Fluorenon schlugen die Versuche ebenfalls fehl.

6.2 Als Methylenphosphoran mit zwei Ylenfunktionen an einem Kohlenstoffatom bot sich noch die Umsetzung mit bifunktionellen Aldehyden an, die zu Ringschlußreaktionen führen sollte. So zeigten K. Peter und C. Vollhardt ⁷⁶⁾, daß diese Bis-Wittig-Reaktionen zur Synthese von Ringsystemen geeignet sind. Sie gewannen auf diese Art fünfgliedrige bis achtzehn- und mehrgliedrige Ringe (71).

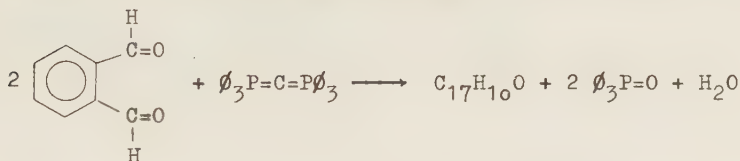


Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) wurde mit O-Phthalaldehyd (72) im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Es sollte möglicherweise ein Bisallen (73) abzufangen sein, das sich in Tetracen (74) umlagern könnte.

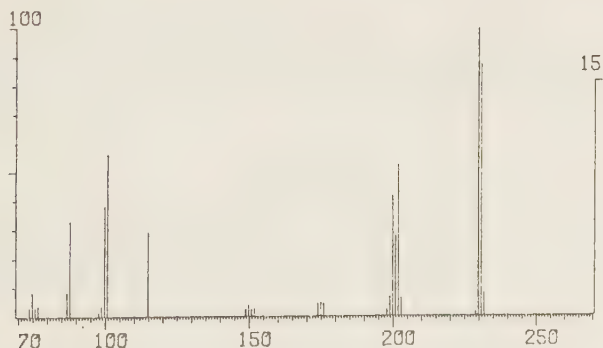




Das Ylid (1) reagiert jedoch nur im Molverhältnis 1 : 2 mit dem Aldehyd (72). Man gewinnt ein Produkt mit der Summenformel $C_{17}H_{10}O$ vom Schmelzpunkt $152 - 155^{\circ}C$

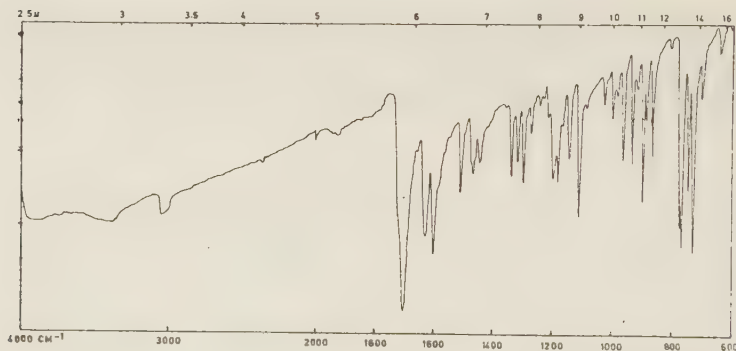


Im Massenspektrum sieht man das Molekülion bei $M/e = 230$. Es spaltet Kohlenmonoxid ab und ergibt damit das nächstfolgende Ion bei $M/e = 202$. Im folgenden zeigen sich hauptsächlich nur noch die doppelt geladenen Ionen der beidigen obigen, so daß man daraus nicht viel mehr entnehmen kann.



Massenspektrum von $C_{17}H_{10}O$

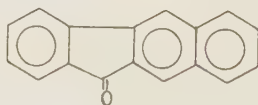
Die Analyse, wie auch die Molgewichtsbestimmung, stimmen mit dem obigen Befund der Summenformel überein. Im IR-Spektrum erscheint eine Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} .



IR-Spektrum von $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$

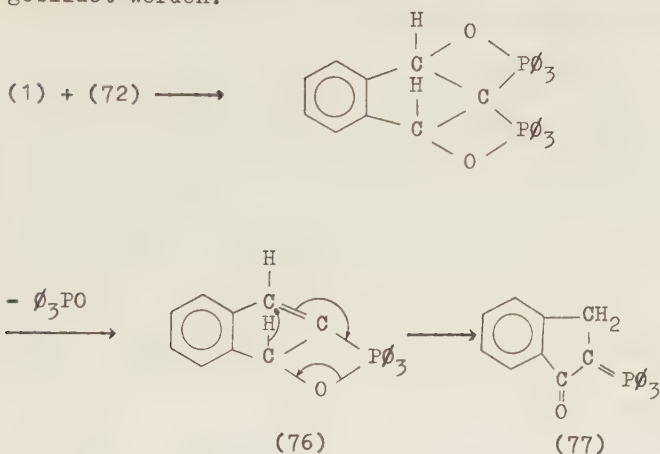
Weiterhin läßt sich von der Substanz ein Oxim bilden, das bei 244°C schmilzt.

Eine Röntgenstrukturanalyse hat ergeben, daß die Verbindung das 2.3 Benzofluorenon (75) ist

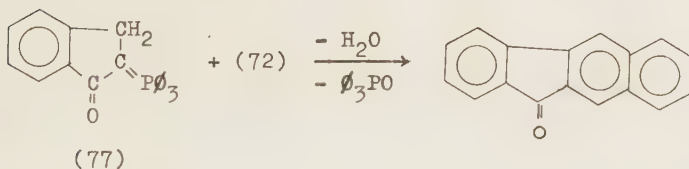


(75)

Das Molekül kann über folgenden Reaktionsmechanismus gebildet werden:



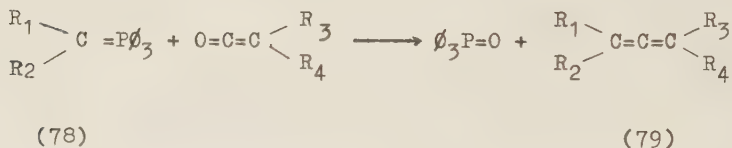
Im ersten Schritt gibt das Ylid (1) mit dem o-Phthaldialdehyd (72) eine Wittigreaktion und führt zu der Verbindung (76). (76) überträgt intramolekular in einem Phosphoroxetanring ein Hydrid und geht in das Ylid (77) über.



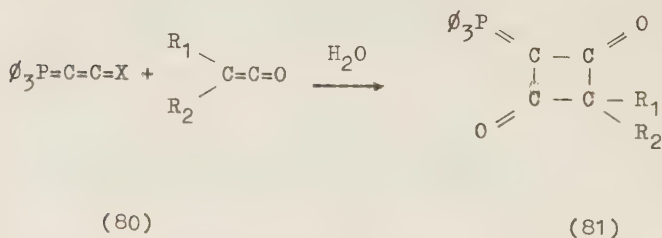
Das Ylid (77) und ein weiteres Mol o-Phthaldialdehyd (72) geben in einer zweiten Wittigreaktion unter gleichzeitiger Wasserabspaltung das Endprodukt (75).

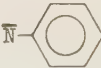
7. Umsetzung mit Ketenen

Reaktionen von Phosphinalkylenen (78) mit Ketenen sind schon lange bekannt, wobei sich Ketene als Olefinierungsreagenzien erwiesen (77) (78). Es gelang, daraus eine allgemeine Darstellungsmethode für Allene (79) zu entwickeln.



Ganz anders reagieren kumulierte Phosphinalkylene (80). Sie geben mit Keten in einer Cycloaddition nach vorsichtiger Hydrolyse 1.3.Cyclobutandione (81) (79) (80)

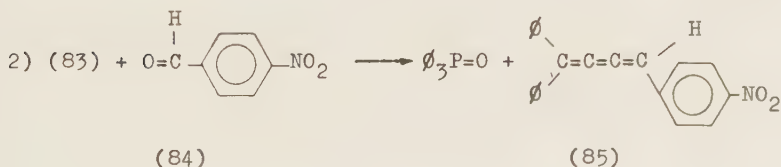
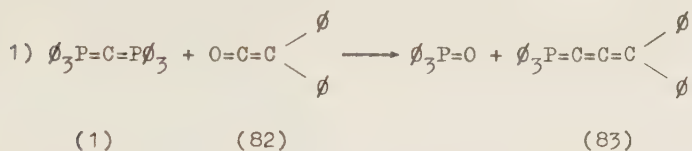


für = X O; =  ; (OC₂H₅)₂ ;

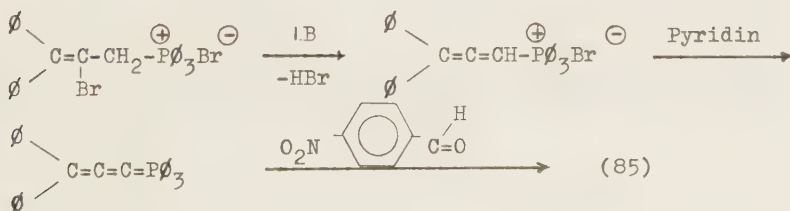
7.1. Darstellung von Butatrienen

Gegenüber dem kumulierten Ylid Hexaphenylcarbodi-phosphoran (1) erweisen sich die hier eingesetzten Ketene ebenfalls als Olefinierungsreagenz.

Setzt man (1) mit Diphenylketen (82) in der Hitze im Molverhältnis 1 : 1 um, dann erhält man eine rote Lösung. Ein kristallines Produkt (83) konnte daraus nie gewonnen werden. Gibt man zu dieser Lösung aber ein Mol p-Nitrobenzaldehyd (84) und erwärmt abermals, dann läßt sich nach Aufarbeitung das entsprechende 1.1.Diphenyl-4-p-nitrophenylbutatrien (85) in guten Ausbeuten isolieren. Das heißt, man kann gemäß folgender Reaktionsgleichung zwei aufeinanderfolgende Wittigreaktionen formulieren.

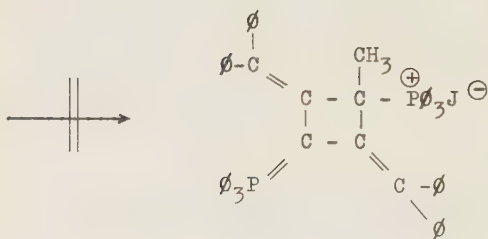
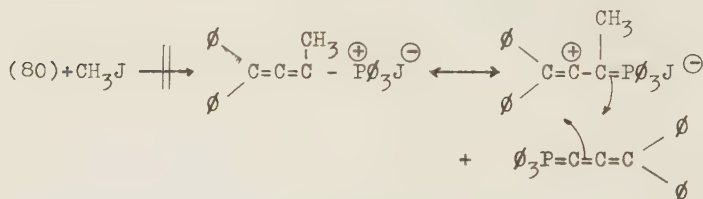


Ein Arbeitskreis um Ratts⁸¹⁾ kam auf folgendem Weg über das cumulierte Ylid (83) zum Butatrien (85)



Beim Versuch (83) zu isolieren, gewannen sie nur unverändertes Ausgangssalz zurück.

Tropft man zu der roten Lösung aus Hexaphenylcarbodiphosphoran (1) und (82) Methyljodid, gewinnt man nur das Methylsalz des Ausgangsyldes. Nach Matthews ⁷⁹⁾ wäre zu erwarten gewesen, daß sich das dimere Salz (87) des kumulierten Ylides (83) bilden könnte.

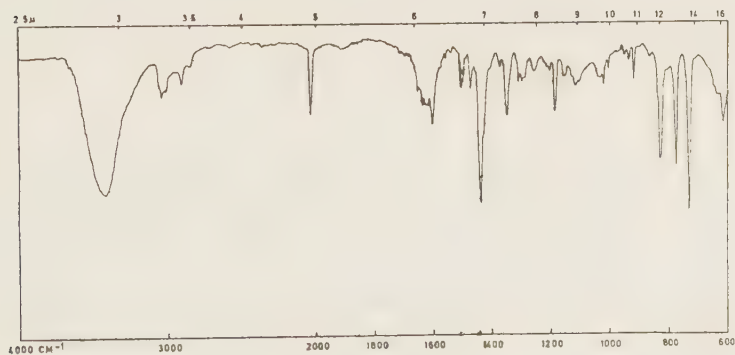


(87)

Auch mit wasserfreiem Chlorwasserstoff geht die Reaktion nicht in die gewünschte Richtung.

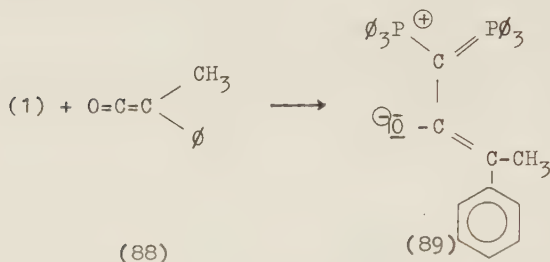
Es wurden folgende Butatriene erhalten:

Keten	Aldehyd	Butatriene	Smpkt.
$\begin{array}{c} \phi \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \phi \end{array}$	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \phi \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \phi \end{array}$ (85)	136°C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (86)	203°C

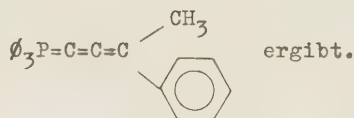


IR-Spektrum von (86)

7.2. Bei der Umsetzung von (1) mit Methylphenylketen (88) konnte nur das Anlagerungsprodukt (89) isoliert werden.



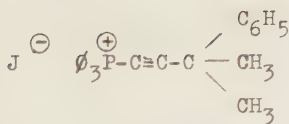
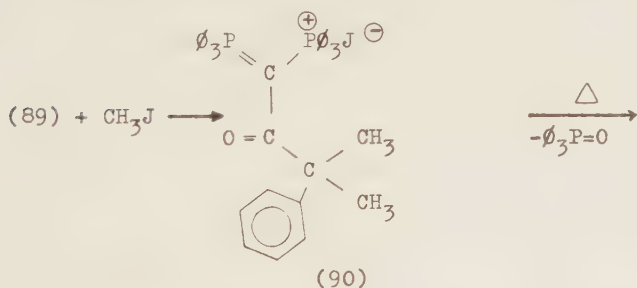
Die Analyse und das Massenspektrum bestätigen die Summenformel von (89). Im Massenspektrum erscheint das Molekülion $M/e = 668$, das unter diesen Bedingungen Triphenylphosphinoxid abspaltet und das Molekülion des cumulierten Ylides



Unter Laborbedingungen konnte dieses Ylid oder auch Derivate davon bei Temperaturen bis 400°C nicht erhalten werden. Weitere Untersuchungen mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigten, daß die betainische Form der Verbindung (89) vorliegt, die aber - wie man am Modell sehen kann - in ihrer Rotation um die C-C-Einfachbindung behindert ist. Man erhält in einem AB-Spektrum vier Signale:

- $\delta = -20,37 \text{ ppm}$
- $\delta = -19,16 \text{ ppm}$
- $\delta = +12,74 \text{ ppm}$
- $\delta = +13,94 \text{ ppm}$

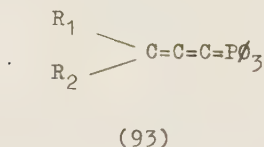
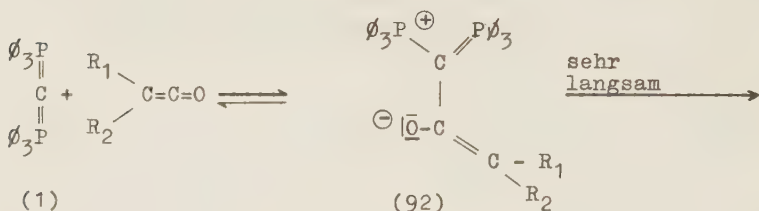
Die Kopplungskonstante beträgt 48,83 Hz. Dieser Befund spricht für zwei chemisch verschiedene Phosphoratome. Das eine Phosphoratom liegt im Bereich eines vierbindigen Phosphors, das andere ist ein ylidischer Phosphor. Beide koppeln miteinander. Im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei 1520 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{O}^{\ominus}$ -Funktion zu sehen. (89) reagiert mit Methyljodid an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ⁷⁸⁾, wobei eine echte Ketofunktion im Molekül gewonnen wird, die im IR-Spektrum eine Bande bei 1700 cm^{-1} liefert. Diese neue Verbindung (90) lagert sich in der Hitze unter Triphenylphosphinoxid-abspaltung in ein Acetylenphosponiumsalz (91) um. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liefert im IR-Spektrum eine Bande bei 2178 cm^{-1} .



(91)

Aus den gewonnenen Ergebnissen über die Umsetzungen von Ylid (1) mit Ketenen können folgende Schlüsse gezogen werden:

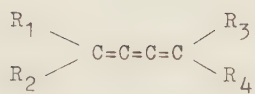
Die Additionsreaktionen der Ketene an das Ylid sind Gleichgewichtsreaktionen. Dieses Gleichgewicht liegt im Falle des Ditoluyl- und Diphenylketens ganz auf der Seite der Anfangsprodukte, im Falle des Methylphenylketens dagegen auf der Seite des Additionsproduktes (92).



Die darauf folgende Triphenylphosphinoxidabspaltung geht unendlich langsam, so daß kein Produkt (93) gewonnen werden kann.

Damit wird verständlich, daß man im ersten Fall mit Methyljodid das Methylsalz des Ylides (1) erhält, im zweiten Falle aber das Produkt (90).

Gibt man ein Mol Carbonylkomponente zur Reaktionslösung, dann wird im ersten Fall die Triphenylphosphinoxidabspaltung beschleunigt. Man findet als Endprodukt die Butatriene (94)



(94)

Im Falle des Methylphenylketens aber bleibt die Reaktion auf der ersten Stufe stehen.

D) Experimenteller Teil

^{31}P -NMR-Daten wurden gegen 85 %ige H_3PO_4 als äußerer Standard aufgenommen.

1.1 Methylenbis(triphenylphosphoniumbromid)⁴⁾ (2)

Zu einer Lösung von Triphenylphosphin (52,4 g; 0,2 Mol) in 125 g Triphenylphosphat tropft man bei 86°C unter Stickstoffatmosphäre Methylenbromid (17,4 g; 0,1 Mol) und rührt kräftig. Die Mischung wird 22,5 Stunden auf $98 - 110^\circ\text{C}$ erhitzt und dann weitere 5 Stunden bei $145 - 150^\circ\text{C}$ gerührt. Nachdem die Mischung auf $80 - 100^\circ\text{C}$ abgekühlt ist, wird dem dabei entstandenen Brei 200 ml Benzol zugegeben und gut verrührt. Das Lösungsmittel wird nun abgesaugt und der bräunliche Feststoff mit Benzol zweimal gewaschen, zwei- bis dreimal in heißem Methanol mit Essigester umkristallisiert und bei 100°C und 0,1 mm im Vakuum getrocknet. Man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 314°C .

Ausbeute: 25,0 g (35,8 %)

Verwendet man als Lösungsmittel wasserfreies Toluol oder Xylol und arbeitet sonst unter den selben Bedingungen wie oben beschrieben, erhält man dasselbe Produkt in geringeren Ausbeuten: 18,5 g (26,5 %).

1.2 Hexaphenylcarbodiphosphoran (1)

a) Natriumamidmethode

In einen Kolben mit Stickstoffansatz und Quecksilberventil, der gut mit Stickstoff gespült und evakuiert wurde, wird Ammoniak kondensiert und darin metallisches Natrium (0,46 g; 20 mmol) gelöst.

Die blaue Lösung wird mit einigen Kristallen wasserfreiem Eisen-III-Salz - die als Katalysator dienen - so lange gerührt, bis das Natrium vollständig reagiert hat und die Farbe nach grau umgeschlagen ist.

Nun gibt man in kleinen Portionen gut getrocknetes Methylenbis-(triphenylphosphoniumbromid) (6,98 g; 10 mmol) unter Stickstoffschutz dazu und läßt langsam den Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen. Zur Vermeidung von Siedeverzügen muß unbedingt stark gerührt werden.

Der gelbgraue Rückstand wird in eine Soxhlet-apparatur, die zuvor mit Stickstoff gespült wurde, überführt und mit absolutem Benzol so lange ausgekocht, bis das Lösungsmittel farblos aus der Soxhlet-hülse abläuft. Natriumbromid und überschüssiges Natriumamid bleiben als Rückstand in der Hülse.

Die tiefgelbe benzolische Lösung wird eingeengt bis bereits in der Hitze ein gelber kristalliner Niederschlag auszufallen beginnt.

Man läßt nun abkühlen, saugt ab, wäscht zweimal mit kaltem absolutem Benzol nach und trocknet an der Vakuumpumpe bei 80 - 100°C. Es ist darauf zu achten, daß alle Arbeiten sorgfältig unter Feuchtigkeitsausschluß verrichtet werden. Dann resultiert eine gelbe kristalline Substanz, die an feuchter Luft farblos wird. Bessere Ausbeuten bekommt man mit über 20 %igem Natriumüberschuß.

Fp 210°C; Ausbeute: 3,6 g (67 %).

b) Darstellung mit dem Natriumsalz des
Hexamethyldisilazans

Zu einer Suspension von Methylenbis-(tri-phenylphosphoniumbromid) (6,98 g; 10 mmol) in heißem absolutem Benzol wird eine Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (3,6 g; 20 mmol) in absolutem Benzol unter Stickstoffatmosphäre getropft. Die Mischung wird zwei bis drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt, bis alles Salz in Lösung gegangen ist. Die gelbe benzolische Lösung filtriert man heiß ab und dampft sie vorsichtig zur Trockene ein. Die letzten Lösungsmittelreste, wie auch das bei der Reaktion entstandene Hexamethyldisilylamin, verflüchtigen sich an der Vakuumpumpe bei 80 - 100°C und 0,1 mm Druck. Man gewinnt die selbe gelbe kristalline Substanz wie oben.

Fp 208 - 210°C (Lit. Fb. 208 - 210°C) 4)

Ausbeute: 2,8 g (52,3 %)

2) Triphenylphosphonium-1-triphenylphosphonio-
äthylidjodid (8)-----

Zu einer Lösung von 5,36 g Hexaphenylcarbodiphosphoran (10 mmol) in 75 ml warmem absolutem Benzol wird unter Rühren in Stickstoffatmosphäre Methyljodid getropft. Nach etwa einer Stunde wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, zweimal mit Benzol gewaschen und aus Methylenchlorid Essigester umkristallisiert. Die farblose kristalline Substanz hat einen Schmelzpunkt von 159 - 162°C.

Ausbeute: 5,2 g (77,0 %) IR (KBr): 915 cm⁻¹;

¹H-NMR(CDCl₃) δ = 2,12 ppm (t: CH₃ J_{P-H} = 14 Hz);

δ = 9 ppm (Phenylprotonen)

MS: M/e = 551 (Kation); 536; 459; 355; 341; 281; 262;
207; 200; 183; 142;

^{31}P -NMR: (CDCl_3) δ = - 26,91 ppm

$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{P}_2$ (678,54) Ber: C 67,26 H 4,90
Gef: C 67,05 H 5,32

3.1 Triphenylphosphonium-triphenylphosphonio-(benzoyl)- methyloid-chlorid (22a)

10,7 g (20 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran werden in 150 ml heißem absolutem Benzol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und 2,8 g (20 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid in 50 ml absolutem Benzol unter starkem Rühren zugetropft. Die Lösung läßt man abkühlen, saugt den farblosen Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal gut mit Benzol aus. Zuletzt wird er an der Vakuumpumpe bei 50°C und 0,1 mm getrocknet. Die farblosen Kristalle zersetzen sich bei 137 - 138°C.

Ausbeute: 10 g (74,1 %)

IR (KBr): 1595 (Ar-H); 1560 cm^{-1} (C-O)

^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = - 19,33 ppm

$\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{OP}_2\text{Cl}$ (677,17) Ber: C 78,04 H 5,21
Gef: C 78,38 H 5,44

3.2 Phenyläthynyl-triphenylphosphoniumchlorid (23)

Der Niederschlag von 3.1 (6,77 g; 10 mmol) wird in absolutem Toluol aufgeschlemmt und über Nacht unter Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel abgekühlt ist, wird es durch eine Fritte abgesaugt. Der Niederschlag wird gut mit Benzol nachgewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Die an feuchter Luft zerfließliche farblose kristalline Substanz hat einen Schmelzpunkt von 126°C.

Ausbeute: 2,6 g (65,3 %)

IR (KBr): 2175 cm⁻¹ (C≡C)

³¹P-NMR(CDCl₃): δ = -6,52 ppm

C ₂₆ H ₂₀	PCl (398,87)	Ber: C	78,29	H	5,05
		Gef: C	78,31	H	5,06

3.3 Benzoylmethylen-triphenylphosphoran (29)

3,98 g (10 mmol) Phenyläthynyltriphenylphosphoniumchlorid werden in Eisessig mit wenig Wasser über Nacht am Rückflußkühler gekocht. Die saure Lösung wird vorsichtig unter Eiskühlung mit Natronlauge versetzt, bis sie basisch reagiert. Die Temperatur sollte dabei nicht über 5°C steigen. Man extrahiert nun die wäßrige Lösung mit Benzol, trocknet über Natriumcarbonat und destilliert das Benzol am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird aus Essigester umkristallisiert und ergibt eine weiße kristalline Masse, die als Benzoylmethylentriphenylphosphoran identifiziert wurde.

Fp. 180 - 182°C (Lit.Fp 180 - 182°C) 49) 50) 51)

Ausbeute: 1,6 g (63,2 %)

3.4 2-Naphthyläthynyl-triphenylphosphoniumchlorid (24)

Das Salz wird analog zu den Vorschriften 3.1. und 3.2. hergestellt, wobei das Primärsalz isoliert und nach kurzem Trocknen weiter verarbeitet wird. Das farblose kristalline Salz zeigt sich weniger hygroskopisch als das Phenyläthynyltriphenylphosphoniumchlorid. Es schmilzt bei 161°C.

Ausbeute: 6,1 g (67,94 %) bei einem Ansatz von
20 mmol (3,8 g Säurechlorid)

JR (KBr): 2170 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$)

^{31}P -NMR: $\delta = -6,44\text{ ppm}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{P}\text{Cl}$ (448,94) Ber: C 80,26 H 4,94
Gef: C 80,01 H 5,35

3.5 2-Naphthoylmethylen-triphenylphosphoran (30)

Die Darstellung des Phosphoran und seine Reinigung erfolgt nach Vorschrift 3.3. **Man gewinnt hellgelbe Kristalle.**
Schmelzpunkt 194°C .

Ausbeute: 2,6 g (60,5 %) ausgehend von 4,48 g
(10 mmol) der Verbindung (24)

IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)

MS: $\text{M}/e = 430 (\text{M}^+)$; 401; 355; 324; 303; 278;

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{PO}$ (430,49) Ber: C 83,70 H 5,38
Gef: C 83,36 H 5,44

3.6 1.4-Phenylene- bis-(äthinyltriphenylphosphonium-chlorid) (25)

Die Synthese des Salzes gelingt entsprechend den Vorschriften von 3.1. und 3.2., wobei das Primärsalz isoliert und nach kurzem Trocknen weiterverarbeitet wird. Das stark hygroskopische farblose kristalline Salz schmilzt bei 145°C .

Ausbeute: 4,0 g (55,8 %) bei einem Ansatz von 10 mmol
(2,0 g) Säurechlorid

IR (KBr): 2175 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$)

^{31}P -NMR: $\delta = -6,84\text{ ppm}$

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Cl}_2$ (719,64) Ber: C 76,77 H 4,76
Gef: C 77,31 H 4,18

3.7. 1.4. Phenylen-bis-(carboxymethylen-
triphenylphosphoran) (31) -----

Darstellungsweise und Reinigung entsprechend Vorschrift 3.3: gelbe kristalline Substanz, Zersetzungspunkt 305°.

Ausbeute: 2,9 g (43,1 %) ausgehend von 7,1 g (10 mmol) der Verbindung (25)

IR (KBr): 1616 cm⁻¹ (C=O);

MS: M/e = 682 (M⁺) 654; 535; 459; 421; 404; 379; 356; 339; 303; 294; 278; 262;

C₄₆H₃₆O₂P₂ (682,74) Ber: C 80,92 H 5,31
Gef: C 80,01 H 5,23

3.8. 4-Methoxyphenyläthynyltriphenyl-
phosphoniumchlorid (26) -----

Die Herstellung des Salzes gelingt entsprechend den Vorschriften 3.1 und 3.2: farblose kristalline Substanz, Schmelzpunkt 183°C.

Ausbeute: 6,1 g (71,1 %) bei einem 20 mmol Ansatz (≙ 3,1 g Säurechlorid)

IR (KBr): 2165 cm⁻¹ (C≡C)

³¹P-NMR: δ = -5,86 ppm

C₂₇H₂₂OPCl (428,90) Ber: C 75,61 H 5,17
Gef: C 75,97 H 5,26

4.1. Triphenylphosphonium-triphenylphosphonio-
(2-carboxylato-benzoyl)-methyloid (36a) ----

10,6 g (20 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran werden in warmem absolutem Benzol gelöst und unter Stickstoffschutz 2,9 g (20 mmol) Phthalsäureanhydrid in Benzol unter kräftigem Rühren langsam zugetropft.

Nach etwa 2 Stunden saugt man den entstandenen weißen Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Benzol aus und trocknet ihn bei 50°C an der Vakuumpumpe. Die farblosen Kristalle zersetzen sich bei 95 - 105°C.

Ausbeute: 11,5 g (84 %)

IR (KBr): 1570 cm^{-1} (C=O)

^{31}P -NMR: δ = -17,94 ppm; - 16,73 ppm; - 16,28 ppm;
-15,07 ppm

(AB, $J_{\text{P-P}}$ = 48,77 Hz)

4.2 p-Methoxycarbonyl-phenyl-äthynyl- triphenylphosphoniumjodid (37)---

6,8 g (10 mmol) der Substanz von 4.1. werden in Methyljodid gelöst und so lange gerührt, bis ein Niederschlag ausfällt. Man saugt ihn über eine Fritte ab. Die farblosen Kristalle werden in Toluol aufgeschlemmt und über Nacht am Rückflußkühler unter kräftigem Rühren erhitzt. Bei Zimmertemperatur saugt man das Lösungsmittel über eine Fritte ab, wäscht gut mit Benzol nach und kristallisiert aus Methylenchlorid mit Äther um.

Hellgelbe Kristalle, Schmelzpunkt 158°C

Ausbeute: 3,3 g (60,1 %)

IR (KBr): 2175 (C≡C) 1720 cm^{-1} (C=O)

^1H -NMR: (CDCl_3) δ = 7,9 ppm (mc; aromat. Protonen),
3,95 ppm (s; OCH_3)

^{31}P -NMR: (CDCl_3) δ = -6,56 ppm

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ PJ (548,37)	Ber: C 61,33	H 4,04
	Gef: C 61,51	H 4,28

4.3 Indan-1,3-dion-2-ylidentriphenylphosphoran (36)

6,8 g (10 mmol) der in Versuch 4.1 erhaltenen Verbindung werden unter Stickstoffatmosphäre in absolutem Toluol aufgeschlemmt, kräftig gerührt und über Nacht am Rückflußkühler erhitzt. Die Substanz geht dabei langsam unter Rotfärbung in Lösung. Das Toluol wird danach am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand dreimal aus Methylenchlorid mit Essigester umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 238°C (Lit.Fp. 238°C; 235°C, 296°C) 55) 58) 59).

Ausbeute: 2,6 g (64 %)

^{31}P -NMR (CDCl_3) $\delta = -10,19$ ppm

4.4 1.3.5.7-Tetraketo-S-hydrindacen-yliden-2.6-bis-triphenyl-phosphoran (39)

2,16 g (10 mmol) Pyromellitsäureanhydrid werden mit 10,73 g (20 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran unter Stickstoffatmosphäre in 150 ml absolutem Toluol aufgeschlemmt und kräftig gerührt. Über Nacht kocht man am Rückflußkühler, wobei alles in Lösung geht. Die Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeeengt. In der Kälte wird über eine Fritte abgesaugt. Man gewinnt einen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt 340°C 56).

Ausbeute: 3,01 g (41 %).

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = -9,87$ ppm

4.5 1.3-Diketo-2.3-dihydro-1^H-cyclopenta-I-phenanthryliden-2-triphenylphosphoran (40)

Die Darstellung erfolgt analog Versuch 4.4. Eingesetzt wurden 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran und 2,66 g (10 mmol) Phenanthren-dicarbonsäure-9.10-anhydrid.

Es resultiert eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 280°C (56)

Ausbeute: 2,68 g (53 %)

IR (KBr): 1620 cm^{-1} (C=O)

MS: $M/e = 506$ (M^{+}); 477; 400; 381; 352; 340; 278; 262;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -9,38\text{ ppm}$

$\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (506,54)	Ber:	C 82,99	H 4,58
	Gef:	C 82,95	H 4,70

4.6 1.3-Diketo-2.3-dihydro-phenalen-yliden- 2-triphenyl-phosphoran (41)-----

Die Darstellung erfolgt gemäß Vorschrift 4.4. Es wurde ausgegangen von 1,98 g (10 mmol) Naphthalinsäureanhydrid und 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran. Man erhält eine gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 294°C .

Ausbeute: 2,78 g (61 %)

IR (KBr): 1540 cm^{-1} (C=O)

MS: $M/e = 456$ (M^{+}); 439; 427; 379; 378; 377; 331; 301;
278; 277; 262; 228;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -9,89\text{ ppm}$

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (456,48)	Ber:	C 81,57	H 4,64
	Gef:	C 81,66	H 4,64

4.7 O-Phenyl-indan-1,3-dion-2-yliden- triphenylphosphoran (38)-----

2,24 g (10 mmol) 3-Phenylphthalsäureanhydrid und 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran werden unter Stick-

stoffatmosphäre in 50ml absolutem Benzol vorsichtig erhitzt. Unter Rotfärbung geht alles in Lösung. Man engt die Lösung auf 1/3 des Volumens ein und läßt abkühlen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein farbloser Feststoff ab, der aus Essigester umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 206°C, Ausbeute: 1,49 g (31 %).

IR (KBr): 1620 cm⁻¹ (C=O)

MS: M/e = 482 (K⁺); 453; 405; 357; 339; 327; 295; 278;
262; 241; 229; 201;

³¹P-NMR (CDCl₃) δ = - 10,46 ppm

C ₃₃ H ₂₃ O ₂ P (482, 52)	Ber: C 82,14	H 4,80
	Gef: C 82,35	H 4,92

4.8. Cyclopentan-1.3.dion-2-ylidentriphenyl- phosphoran (42)-----

2 g (20 mmol) Bernsteinsäureanhydrid und 10,7 g (20 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran werden unter Stickstoff in einem Schlenkrohr gut vermischt und im Vakuum bei 170°C 10 Minuten gebrenzt. Die dunkelbraune amorphe Masse wird nach dem Erkalten mit Essigester ausgekocht und schließlich mit Essigester/Äther umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt 216°C. Ausbeute: 1,93 g (27 %)

IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (C=O)

MS: M/e = 358 (M⁺); 341; 329; 301; 280; 278; 277; 271;
262; 241; 228; 225; 201;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,55 ppm (s; CH₂-CH₂); δ = 7,5 ppm
(mc; arom. Protonen)

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -10,19$ ppm

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (358,38) Ber: C 77,08 H 5,34
 Gef: C 76,47 H 5,17

4.9 Ninhydrin (49)

4,06g des Ylides aus Versuch 4.3 (10 mmol) werden in 100 ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Unter kräftigem Rühren wird bei -20°C ein schwacher Strom Ozon durch die Lösung geblasen, bis die Reaktion beendet war. Um dies zu erkennen, schaltet man hinter das Reaktionsgefäß eine Waschflasche mit Kaliumjodidlösung. Hier entsteht nach Beendigung der Reaktion durch Oxidation Jod. Aus dem Methylenchlorid fällt ein Niederschlag aus, der über eine Fritte abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wird. Man erhält eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 242°C (Lit: 242°C)⁷¹⁾, die sich als Ninhydrin durch Umsetzung mit α -Aminosäuren⁶⁷⁾ erwies.

4.10 Acenaphthen-1,2-chinon (54)

10 g der Verbindung aus Versuch 4.6 werden in Eisessig gelöst. Unter Kühlung tropft man Chromtrioxid (29 g) in Eisessig dazu und rührt stark bis die Farbe der Lösung vollständig nach grün umgeschlagen ist. Während der Reaktionszeit leitet man einen schwachen Strom Stickstoff durch die Lösung und über ein Natronkalk-Röhrchen in den Abzug, um bei der Reaktion entstehendes CO_2 -Gas auszutreiben. Die Zunahme des Gewichts des Röhrchens beträgt 0,56 g, was bei quantitativer Ausbeute an Kohlendioxid 55 % entspricht.

Die grüne Lösung wird neutralisiert und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das über Natriumsulfat getrocknete Methylenchlorid wird einrotiert und der Rückstand aus Tetralin umkristallisiert. Man gewinnt eine gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 262°C . (Lit. Fp 262°C)⁸²⁾.

5.1 Triphenylphosphoniummethylen triphenylphosphoran-2-formyl-phenolat (60)-----

Man löst 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran unter Stickstoffatmosphäre in absolutem Benzol und tropft langsam eine benzolische Lösung von 1,22 g (10 mmol) Salicylaldehyd dazu. Es entsteht sofort ein gelber kristalliner Niederschlag. Nach etwa einer Stunde Reaktionszeit wird der Niederschlag über eine Fritte abgesaugt, mit Benzol gewaschen und bei 60°C an der Vakuumpumpe getrocknet. Die Kristalle zersetzen sich bei 175°C . Ausbeute: 5,2 g (80 %).

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ = 1,85 ppm (t; $J_{\text{P-H}} = 5\text{ Hz}$);
 δ = 7,5 ppm (mc; arom. Protonen)
 δ = 10,53 ppm (s; Aldehydprotonen)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = - 20,60 ppm

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$ (658,72)	Ber: C	80,23	H	5,51
	Gef: C	80,28	H	5,53

5.2 5.6.-Benzo-1.2. P^{V} -oxaphosphorin (61)-----

13,2 g (20 mmol) Triphenylphosphoniummethylen triphenylphosphoran-2-formyl-phenolat werden über Nacht in absolutem Toluol am Rückflußkühler unter Stickstoffatmosphäre erhitzt.

Die gelbe Substanz geht allmählich unter Rotfärbung in Lösung. Wenn alles gelöst ist, erhitzt man noch 20 Min. Dann läßt man abkühlen und gewinnt orange-farbene Kristalle vom Schmelzpunkt 202°C.

Ausbeute: 4,3 g (56,6 %).

MS: M/e = 380 (K⁺); 303; 278; 262; 185; 183; 118;
108; 92; 91;

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = + 50,93 ppm (d₅-Pyridin δ = + 58,36 ppm)

C₂₆H₂₁OP (380,43) Ber: C 82,09 H 5,52
Gef: H 81,91 H 5,70

5.3 o-Methoxyphenyl-äthenyl-2-triphenyl- phosphoniumjodid (62)-----

1,9 g der Verbindung von Versuch 5.2 werden in 20 ml absolutem Benzol mit Methyljodid am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen werden und an der Vakuumpumpe bei 100°C getrocknet werden. Die farblosen Kristalle zersetzen sich bei 176°C.

Ausbeute: 2,1 g (80,5 %)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,3 ppm (s, O-CH₃); δ = 7,5 ppm
(mc aromat. und olefinische Protonen)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = - 13,92 ppm

C₂₇H₂₄OPJ (522,37) Ber: C 62,08 H 4,63
Gef: C 62,01 H 4,55

5.4 o-Hydroxyphenyläthenyl-2-triphenyl-
phosphoniumjodid (64)-----

1,9 g Benzooxaphosphorin (61) werden in warmem, absolutem Benzol gelöst. Unter starkem Rühren leitet man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch die orangefarbige Lösung bis sie sich völlig entfärbt. Man erhält eine ölige, in Benzol unlösliche Phase, die mit Wasser ausgeschüttelt wird. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden mit KJ-Lösung versetzt. Der anfallende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser und Äther gewaschen und bei 100°C an der Vakuumpumpe getrocknet. Schmelzpunkt: 254 - 255°C. Ausbeute 1,9 g (74,8 %).

$C_{26}H_{22}OPJ$ (508,35) Ber: C 61,43 H 4,36
 Gef: C 61,43 H 4,37

6.23 Benzofluorenon (75)

5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran werden in absolutem Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit 2,68 g (20 mmol) Orthophthaldialdehyd in der Hitze umgesetzt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird das Benzol abrotiert und der Rückstand mit heißem Methanol aufgenommen. Man filtriert ab und läßt in der Kälte auskristallisieren. Die gelben Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 155 - 56°C. Ausbeute: 1,34 g (58 %)
Oxim Fp: 244 - 46°C
IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O)

MS: M/e = 230 (K⁺); 202; 200; 176; 150;
115 (K²⁺); 101; 100; 88; 75;

C₁₇H₁₀O (230,27) Ber: C 88,67 H 4,38
Gef: C 89,10 H 4,45

7.1 1.1.-Diphenyl-4-(p-nitrophenyl)butatrien (85)

Zu einer Lösung von 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran in 75 ml absolutem Benzol wird unter Stickstoff 1,94 g (10 mmol) einer benzolischen Diphenylketen-Lösung getropft und kurz erhitzt, wobei die gelbe Farbe der Lösung tiefrot wird. Nun gibt man 1,5 g (10 mmol) p-Nitrobenzaldehyd dazu und kocht abermals kurz auf. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer abgezogen, die ölige Masse mit Isopropanol aufgeköcht und heiß filtriert. In der Kälte fällt ein orangeroter Niederschlag aus. Schmelzpunkt 136°C (Lit: 136 - 137°C)⁸¹⁾
Ausbeute: 1,9 g (58 %).

IR (KBr): 2025 cm⁻¹ (C=C=C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 8 ppm (d; aromat. Protonen)
δ = 7,4 ppm (m; aromat. Protonen)
δ = 6,4 ppm (s; Kumulenproton)

7.2 1.1.-Ditoluyl-4-biphenylen-butatrien (86)

Die Verbindung wird analog zur Vorschrift 7.1 dargestellt. Ausgehend von 5,36 g (10 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran und 2,22 g (10 mmol) Ditoluylketen benötigt man 1,8 g (10 mmol) Fluorenon. Es fallen aus Methanol rote Kristalle aus vom Schmelzpunkt 203°C.
Ausbeute: 2,43 g (63,5 %).

IR (KBr): 2025 cm^{-1} (C=C=C=C)

MS: M/e = 382 (K⁺); 367; 352; 281; 205; 191; 183; 176;

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,4 ppm (S; CH₃-Protonen)
 δ = 7,4 ppm (mc; aromat. Protonen)

C₃₀H₂₂ (382, 51) Ber: C 94,20 H 5,79
 Gef: C 93,68 H 5,77

7.3 1-Triphenylphosphonium-1-triphenylphosphonio- 3-phenyl-butenolat-2 (89)

Die Darstellung erfolgt gemäß Vorschrift 7.1 Hexa-phenylcarbodiphosphoran (5,36 g = 10 mmol) und 1,32 g (10 mmol) Methylphenylketen werden eingesetzt und zusammen mit 1,8 g (10 mmol) Fluorrenon in Benzol gekocht. Aus Isopropanol fällt eine farblose fein kristalline Substanz aus, die auch beim Brenzen keine Wittigreaktion eingeht. Schmelzpunkt: 201°C .

Ausbeute: 4,11 g (61,5 %). Dieselbe Substanz erhält man, wenn man die Reaktion ohne Fluorenon ausführt.

IR (KBr): 1520 cm^{-1} (C=O)

MS: M/e = 668 (K⁺); 467; 406; 390; 375; 303; 297;
278; 265; 262

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,15 ppm (S; CH₃-Protonen)
 δ = 7,2 ppm (mc; aromat. Protonen)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = - 20,37 ppm; - 19,16 ppm; + 12,74 ppm
+ 13,94 ppm (AB, J_{P-P} = 48,83 Hz)

C₄₆H₃₈OP₂ (668,76) Ber: C 82,61 H 5,73
 Gef: C 82,30 H 5,76

7.4. 3-Phenyl-3-methyl-butin-1-yl-triphenyl-
phosphoniumjodid-----

0,6 g (1 mmol) der Verbindung (89) werden in 10 ml Methyljodid gerührt bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Diesen Niederschlag brenzt man bei 160°C unter Vakuum. Der Rückstand wird mit Benzol digeriert und aus absolutem Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Farblose Kristalle Schmelzpunkt 183 - 185°C
IR (KBr): 2175 cm⁻¹ (C≡C)

Die im experimentellen Teil angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

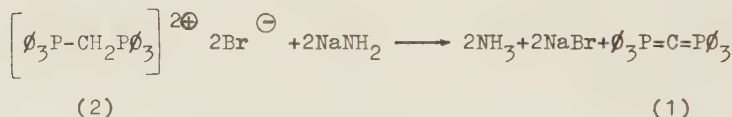
Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Massenspektren:	Varion MAT, CH 4 B
IR-Spektren:	Beckmann Accu-Lab A 3
NMR-Spektren:	Japan Elektron Optics Co. Ltd. (JEOL), 60 und 100 Mhz
CH-Analysen:	Heraeus, Ch-H-N Mikromar

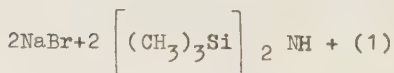
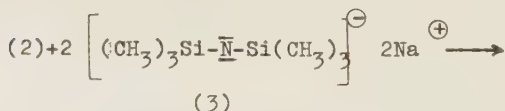
E) Zusammenfassung

1) In der vorliegenden Arbeit wurde Hexaphenyl-carbodiphosphoran (1) aus seinem Bissalz (2) auf zweierlei Weise bequem zugänglich gemacht:

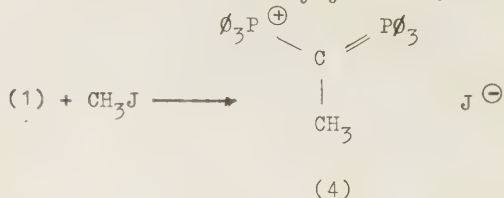
1.1 mit der Natriumamidmethode:



1.2 durch Umsetzung des Bissalzes mit Natriumhexamethyldisilylamid (3)

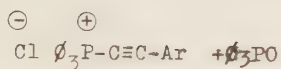
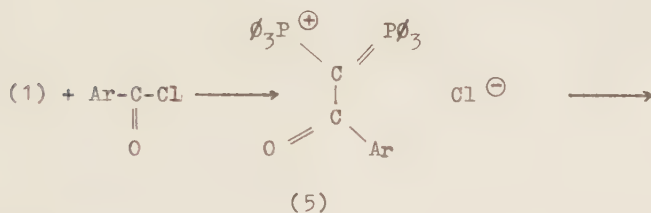


2) Das Bisylid (1) setzt sich - obwohl zweisäurige Base - nur mit einem Mol Methyljodid um.

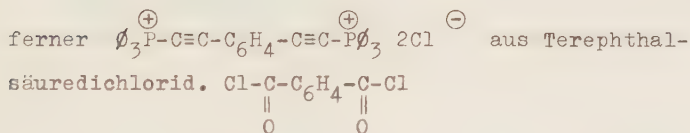
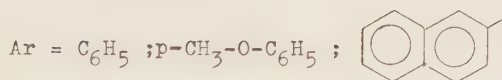


Weder mit (3) noch mit Natriumamid oder Lithiumphenyl ergibt das Phosphoniumsalz (4) einen Hoffmannabbau.

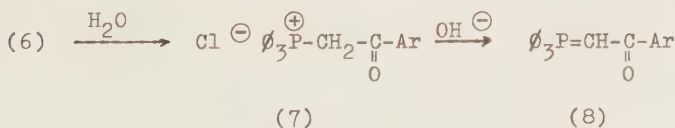
3.1 Mit aromatischen Säurechloriden bilden sich zunächst die Anlagerungsprodukte (5), die beim Erhitzen in einer intramolekularen Wittigreaktion die Arylethynyl-triphenylphosphoniumsalze (6) liefern.



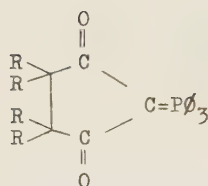
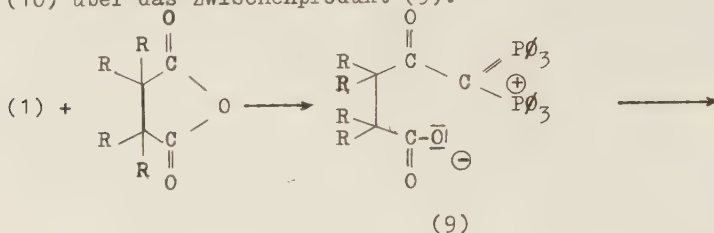
(6)



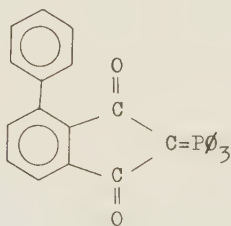
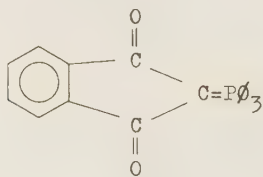
3.2 Durch Hydrolyse erhält man aus ihnen die entsprechenden Acylphosphoniumsalze (7), die im basischen Medium in die Acylglyde (8) übergehen.

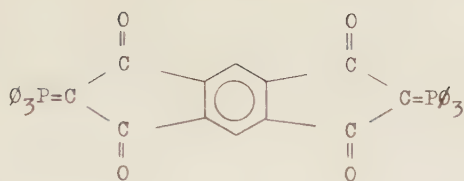


4.1 (1) reagiert mit Säureanhydriden zu den entsprechenden zyklischen 1.3-Dion-2-ylidentriphenylphosphoranen (10) über das Zwischenprodukt (9).

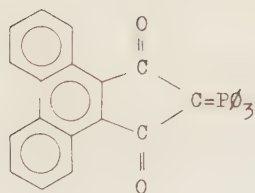


Es wurden folgende zyklische 1.3-Dion-2-ylidentriphenylphosphorane erhalten:

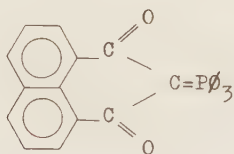




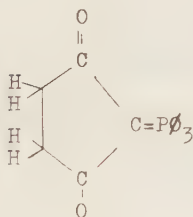
(13)



(14)

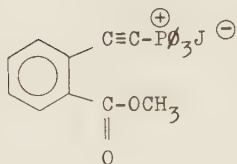
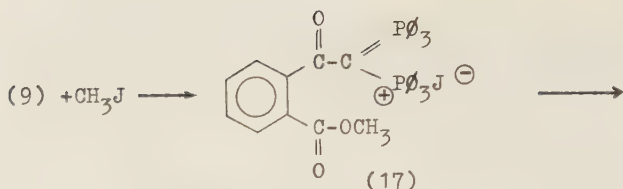


(15)



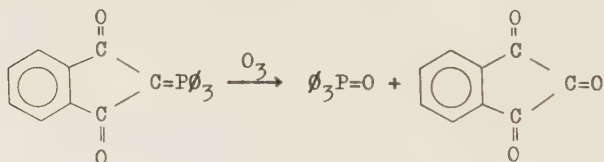
(16)

4.2 (9) konnte bei der Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid isoliert werden und gab bei einer weiteren Umsetzung mit Methyljodid über das Zwischenprodukt (17) das Acetylenphosphoniumsalz (18).



(18)

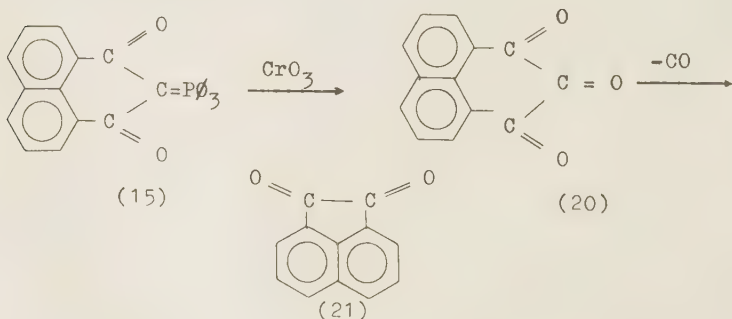
4.3.1 Bei dem Versuch, die 1.3-Dion-2-ylidetriphenylphosphorane zu oxidieren, konnte nur aus (11) mit Ozon das Indantrion (19) gewonnen werden.

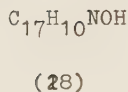
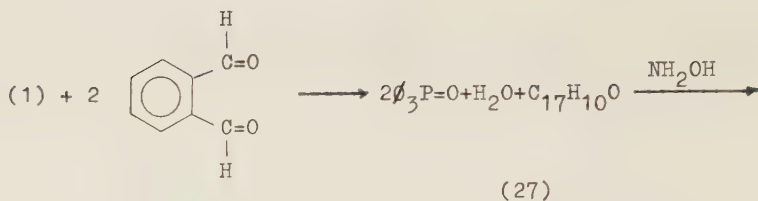


(11)

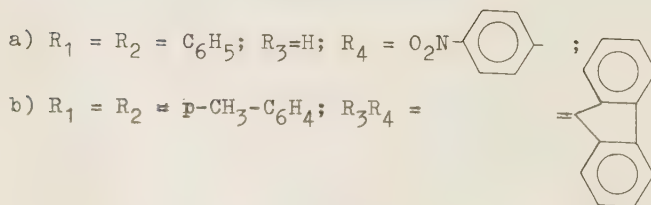
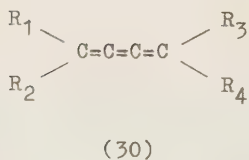
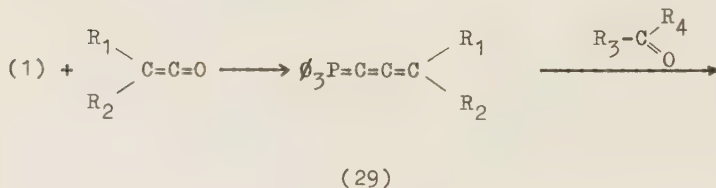
(19)

4.3.2 (15) ließ sich mit Chromtrioxid oxidieren. Es wurde jedoch unter den angewandten Bedingungen nur ein Folgeprodukt das Trions (20) nämlich Acenaphthenchinon (21) isoliert.





7.1.7 Setzt man (1) mit einem Mol Keten und 1 Mol Aldehyd um, dann gewinnt man die entsprechenden Butatriene (30). Das kumulierte Ylid (29) konnte nicht gewonnen werden.



Literaturverzeichnis

- 1) F. Ramirez, N.B. Desai, B. Hansen, N. Mc Kelvie,
J.Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961)
- 2) O. Gasser, H. Schmidbaur, J.Am.Chem.Soc. 97,
6281 (1975)
- 3) M.S.Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 31b,
721 (1976)
- 4) J.S. Driscoll, D.W. Grisley Jr., J.V. Pustinger,
J.E. Harris and C.N. Matthews, J.Org.Chem. 29,
2427 (1964)
- 5) F. Ramirez and N.Mc Kelvie, J.Am.Chem. Soc. 79,
5829 (1957)
- 6) CN. Matthews, J.S. Driscoll, J.E. Harris and
R.J. Winemann, J.Am.Chem.Soc. 84, 4349 (1962)
- 7a) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.D.Wihler
und H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976)
- 7b) R. Appel, F. Knoll, H. Schöler und H.D. Wihler,
Angew. Chem. 88, 769 (1976)
- 8) F. Ramirez, N.B. Desai and N.Mc Kelvie, J.Am.Chem.Soc.
84, 1745 (1962)
- 9) A.T. Vincent and P.J. Wheatley, J. Chem.Soc.D. 1971
582
- 10) A.T. Vincent and P.J. Wheatley, J.Chem.Soc.D 1972
617
- 11) L.B. Handy, J.K. Ruff and L.F. Dahl, J.Am.Chem.Soc. 92,
7327 (1970)
- 12) R.D. Wilson and R. Bau, J.Am.Chem.Soc. 96, 7601 (1974)
- 13) J.I. Zink, W.C. Kaska, J.Am.Chem.Soc. 95, 7510 (1973)
- 14) F. Ramirez, J.F. Pilot, N.B. Desai, C.P. Smith,
B. Hansen and N. Mc Kelvie, J.Am.Chem.Soc. 89, 6273 (1967)
- 15) G.H. Birum and C.N. Matthews, J.Org.Chem. 32, 3554 (1967)

- 16a) G.H. Birum and C.N. Matthews, Chem.Comm.1967, 137
- 16b) G.H. Birum and J.L. Dever, Abstracts, 135 th.
National Meeting of the ACS Chicago, III. Sept. 1958
p101-p
- 17) F. Ramirez, Symposium über org. Phosphorverbindungen,
Heidelberg, Mai 1964, p 337
- 18) G. Chioccola and J.J. Daly (Monsanto Res-SA.Zürich,
Schweiz) J. Chem.Soc.A 1968 568-77
- 19) C.N. Matthews, J.S. Driscoll and G.H. Birum,
Chem.Comm. 1966, 736
- 20) C.N. Matthews and G.H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966,
5707
- 21) H.J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier,
Angew.Chem. 88 , 92 (1976)
- 22) H.J. Bestmann, D. Sandmeier, Angew.Chem. 87, 630 (1975)
- 23) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer,
J.Organometal.Chem. 47, 391 (1973)
- 24) W.C. Kaska, R.F. Reichelderfer, J. Organometal.Chem.
78 , C 47 (1974)
- 25a) D.K. Mitchell, W.D. Korte and W.C. Kaska, Chem.Comm.
1970, 1384
- 25b) S.Z. Goldberg, E.N. Duesler and K. Raymond, Inorg.
Chem. 11, 1397 (1972)
- 26) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer,
W.D. Korte, J.Am.Chem. Soc. 96, 2847 (1974)
- 27) C.N. Matthews and G.H. Birum, Accounts of Chem. Res. 2
373 (1969)
- 28) R.N. Collinge, R.S. Nyholm and M.L. Tobe, Nature 201,
1322 (1964)
- 29) G.H. Birum and C.N. Matthews, J.Am.Chem.Soc. 88,
4198 (1966)
- 30) G.Wittig, H. Eggers and P. Duffner, Liebigs Ann.Chem.
619, 10 (1958)
- 31) M. Grayson, P.T. Keough, J.Am.Chem.Soc. 82, 3919 (1960)
- 32) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem.Ber.94, 1540 (1961)

- 33) G. Wittig und M. Rieber, Liebigs. Ann. Chem. 562, 177 (1949)
- 34) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965)
- 35) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)
- 36) G.W. Feton und C.K. Ingold, J. Chem. Soc. (London) 1929, 2342
- 37) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)
- 38) H.J. Bestmann und K. Rostock, Angew. Chem. 77, 651 (1965)
- 39) H.J. Bestmann, F. Seng und H. Schulz, Chem. Ber. 96, 465 (1963)
- 40) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965)
- 41) H. Dornauer, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1966
- 42) H.J. Bestmann, H. Häberlein und J. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964)
- 43) H.J. Bestmann und H. Schulz, Angew. Chem. 73, 620 (1961)
- 44) H.J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962)
- 45) H.J. Bestmann und B. Arnason, Tetrahedr. Lett. 1961, 455
- 46) H.J. Bestmann, Tetrahedron Lett. 1960 Nr. 4, 7
- 47) H.J. Bestmann und W. Kloeters, Angew. Chem. 89, 55 (1977)
- 48) H.G. Viehe und E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962)
- 49) H. Hoffmann und H. Förster, Tetrahedr. Lett. 1964, 983
- 50) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957)
- 51) A.J. Speziale und K.W. Ratts, J. Org. Chem. 28, 465 (1963)
- 52) T.A. Albright, W.J. Freemann and E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 2946 (1975)
- 53) T.A. Albright, W.J. Freemann and E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97, 2924 (1975)
- 54) S. Grim, E.F. Davidoff and T.J. Marks Z. Naturforsch. 25b, 184 (1971)
- 55) M. Ettlinger, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1973
- 56) G. Schmid Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974

- 57) D. Sandmeier, Universität Erlangen-Nürnberg, unveröffentlicht
- 58) G.M. Kosolapoff and L. Maier, Organic Phosphorus Compounds Vol III
- 59) A. Mustafa, M.M. Sidky, S.M.A.D. Zayed and M.R. Mahran, Liebigs Ann.Chem. 712, 116 (1968)
- 60) G. Märkl, Angew.Chem. 74, 217 (1962)
- 61) H.J. Bestmann und O. Kratzer, Chem.Ber. 96, 1899 (1963)
- 62a) H.J. Bestmann, Angew.Chem. 77, 850 (1965)
- 62b) H.J. Bestmann, L. Kisielowsky, W. Distler, Angew. Chm. 88, 297 (1976)
- 63) E. Zbiral und M. Rasberger, Tetrahedron 24, 2419 (1968)
- 64) E. Zbiral und E. Werner, Mh.Chem. 97, 1797 (1966)
- 65) R. Armsen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1970)
- 66) Beilstein 7 I, 475
- 67) J. Biol.Chem. 176, 367 (1948)
- 68) F. Ramirez, R.B. Mitra and N.B. Desai, J.Am. Chem.Soc. 82, 5763 (1960)
- 69) A.J. Speziale and K.W. Ratts, J.Am.Chem.Soc. 87, 5603 (1965)
- 70) B. Eistert, W. Eifler und H. Göth, Chem.Ber. 101, 2162 (1968)
- 71) B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem.Ber. 93, 1451 (1960)
- 72) A. Schönberg and A. Mustafa, J.Chem.Soc. 997 (1947)
- 73) M. Rubin, Chem.Rev. 75, 177 (1975)
- 74) H.J. Bestmann und W. Kloeters, Tetrahedr.Lett. 1977, 79
- 75) Organophosphorus Chemistry, The Chemical Society Burlington House, London, W1VOBN, Vol I - VI
- 76) K. Peter, C. Vollhardt, Synthesis 1975, 765
- 77) J. Meyer, Chem.Ber. 89, 842 (1956)
- 78) G. Wittig und A. Haag, Chem.Ber. 96, 1535 (1963)
- 79) G.H. Birum and C.N. Matthews, J.Am.Chem.Soc. 90, 3842 (1968)

- 80) R. Saalfrank, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970
- 81) K.W. Ratts and R.D. Partos, J.Am.Chem.Soc. 91, 6112 (1969)
- 82) Skiba, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2525 (1927)

Lebenslauf

Wolfgang K l o e t e r s

Geboren am 19.2.1945 in Garmisch-Partenkirchen

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Erlangen trat ich in das städtische Marie-Therese-Gymnasium ein, wo ich 1966 das Reifezeugnis erhielt.

Von Oktober 1966 bis Mai 1968 leistete ich meinen Wehrdienst in Murnau.

Seit Sommersemester 1968 bin ich an der Universität Erlangen-Nürnberg immatrikuliert.

Im Dezember 1970 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im November 1973 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann führte ich vom Dezember 1973 bis Oktober 1974 die Diplomarbeit aus.

Copy - Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197